Donnan - Osmose (anomale Osmose) an Kationenaustauschermembranen

Uwe Bälz

1972

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546014_0088

Donnan - Osmose (anomale Osmose) an Kationenaustauschermembranen

I N A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

U W E B Ä L Z

aus Heilbronn

im März 1972

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Berichterstatter : 1. Prof. Dr. G. Dickel
2. Prof. Dr. Dr. es h.c. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung : - 7. JUNI 1972

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom WS. 1969/70 bis zum WS. 1971/72 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universtität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. G. D i c k e l

möchte ich für die Überlassung des Themas, die wertvollen Ratschläge und Anregungen, sowie für das stets gezeigte Interesse an dieser Arbeit aufrichtig meinen Dank aussprechen.

Dem Vorstand des Institutes,

Herrn Professor Dr. Dr. es h.c. G.-M. S c h w a b ,

bin ich für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes, für die materielle Unterstützung durch sein Institut und für seine wohlwollende Anteilnahme zu großem Dank verpflichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.1	Einleitung	1
1.2	Problemstellung	5
2	Theoretische Grundlagen	8
2.1	Allgemeines	8
2.1.1	Haftstellenmodell	10
2.1.1.1	Das verifizierte Haftstellenmodell	12
2.1.2	Die Strombedingung	12
2.1.3	Das Prinzip von actio et reactio	14
2.2	Der Arbeitsaufwand beim Ionentransport	14
2.3	Der Arbeitsaufwand beim Wassertransport	17
2.4	Das Stromfunktional	17
2.5	Das integrale Transportproblem	20
2.5.1	Allgemeines	20
2.5.2	Der Wassertransport im Integralen	22
2.5.2.1	Die Lagrange-Funktion im Integralen	22
2.5.2.2	Transformation von Routh	25
2.5.3	Der Ionentransport im Integralen	26
2.6	Das vollständige Stromschema	29
2.7	Das Donnangleichgewicht	29
2.8	Andere Form des Stromschemas	34
3	Versuche	36
3.1	Aufbau und Durchführung	36
3.1.1	Die Zelle	36
3.1.2	Die Kationenaustauschermembran	39
3.1.3	Die Lösungen	40
3.1.4	Quantitative Bestimmung der Ionen	42
3.2	Ergebnisse	46
3.2.1	Der Wasserstrom	46

		Seite
3.2.1.1	Die Permeation der Membran	46
3.2.1.1.1	Fehlerbetrachtung	49
3.2.1.2	Die Kompensation	70
3.2.3	Der Ionenstrom	80
3.2.3.1	Ionenstrom als Funktion des angelegten Druckes	80
3.2.3.2	J_L-J_i-Darstellung	82
3.2.3.2.1	Fehlerbetrachtung	82
3.2.4	Ermittlung des Verhältnisses von Wasserstrom zu Ionenstrom	95
4	Diskussion	107
4.1	Vergleich mit der Literatur	107
5	Zusammenfassung	116
6	Literaturverzeichnis	118

1.1 Einleitung

Werden zwei Lösungen verschiedener Konzentration über eine semipermeable Membran in Verbindung gebracht, so findet ein Austausch von Lösungsmittel statt, d. h. die eine Lösung wird sich verdünnen, die andere Lösung wird sich konzentrieren. Falls der hydrostatische Druck auf die beiden Lösungen gleich ist, so wird Lösungsmittel von der verdünnten (mit dem höheren Dampfdruck) in die konzentriertere Lösung (mit dem niedrigeren Dampfdruck) transportiert und zwar so lange, bis sich die Konzentrationsunterschiede der beiden Lösungen ausgeglichen haben.

Um diesen Lösungsmitteltransport bei ungleicher Konzentration zu unterbinden, müßte die konzentriertere Lösung gegenüber der verdünnteren Lösung unter einen Überdruck gesetzt werden, den man als den osmotischen Druck bezeichnet. Die Größe dieses osmotischen Druckes läßt sich nun aus der erwähnten Dampfdruckerniedrigung, d. h. aus der freien Energie der Zumischung von Lösungsmittel zu Lösung quantitativ berechnen.

Wenn also eine Membran zwei chemisch verschieden zusammengesetzte Lösungen voneinander trennt, dann beinhaltet die Thermodynamik folgendes: Es wirken dann, von äußeren Magnet- und Gravitationsfeldern abgesehen, folgende Kräfte, die den Lösungsmitteltransport und den Ionenstrom bewirken:

1 die Differenz der chemischen Potentiale $\Delta\mu$
2 die Differenz der elektr. Potentiale ΔU
3 die Differenz des mech. Druckes Δp
4 die Differenz der Temperatur ΔT

Diese Kräfte können an der Membran gleichzeitig und/oder einzeln auftreten und erzeugen dann verschiedene Phänomene. Zur Übersicht dient die Abb. 1 (Lit. 1).

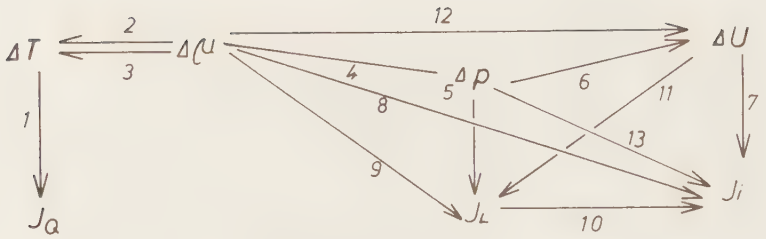


Abb. 1 : Schema der verschiedenen Transportphänomene bei Membranen

Bezeichnungen:

1. Wärmeleitung
2. Soret-Effekt
3. Dufour-Effekt
4. Hyperfiltration
5. Permeation
6. Strömungspotential
7. Elektrodialyse
8. Diffusion
9. Osmose
10. Strömungsstrom
11. Elektroosmose
12. Membranpotential
13. Druckstrom

Mit einer Aufstellung dieser Form gelangt man nun insbesondere zur Erscheinung des osmotischen Druckes. Dabei ist aber zu beachten, daß der osmotische Druck an semipermeable Membranen gebunden ist. Trennt man aber zwei Lösungen, die sich bezüglich ihrer Konzentration um $\triangle c$ voneinander unterscheiden, durch eine Membran, so findet wiederum ein Lösungsmitteltransport statt, aber zusätzlich diffundiert noch der gelöste Stoff durch die Membran. Hierbei treten unter Umständen erhebliche Volumentransporte auf, siehe z. B. Kuhn et al. (Lit. 2). Normalerweise erfolgt dieser Volumentransport in der Richtung von der verdünnten nach der konzentrierten Salzlösung; aber auch der umgekehrte Fall ist beobachtet worden: Trennt nämlich eine Schweinsblase reines H_2O von einer gesättigten Salizylsäurelösung, so diffundiert nicht nur die Salizylsäure in die Zellhälfte mit dem reinen Wasser, sondern gleichzeitig auch - gegen alle Erwartungen - H_2O aus der Salizylsäurelösung in die Zellhälfte mit dem reinen Wasser.

Schließlich scheiden sich in der gesättigten Lösung dann Salizylsäurekritstalle ab. Derartige auch bei den Ionenaustauschermembranen auftretende Volumentransporte erhalten die Bezeichnung „anomale Osmose".

Daß hier überhaupt ein gerichteter Transport in der Membran existiert, versucht man im wesentlichen dadurch zu erklären:

daß 1. das Membrangerüst Träger elektrischer Ladungen ist, indem an ihm Ionen fixiert sind (Festionen),

daß 2. diese Ladungen durch ein Äquivalent an Gegenionen kompensiert werden, wobei letztere sich in der die Membranporen erfüllenden Elektrolytflüssigkeit befinden,

unddaß 3. als Folge des in der Membran aufrechterhaltenen Ionenkonzentrationsgradienten auch Potentialdifferenzen auftreten, welche als ponderomotorische Kräfte auch auf die Porenflüssigkeit wirken.

Indes führen diese Vorstellungen nicht zu einer zufriedenstellenden Theorie des Phänomens der Osmose.

Ein geeignetes Instrument, diese Phänomene zu erklären, gibt uns die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse in die Hand. Da dies jedoch nur ein formales Schema liefert, ohne uns in die Lage zu versetzen, die maßgeblichen Koeffizienten dieser Effekte selbst zu bestimmen, führt dies nicht viel weiter.

Aus diesem Grunde gibt man in der Literatur der phänomenologischen Beschreibung der Osmose den Vorzug. Man geht dabei davon aus, daß ein Wasserstrom im allgemeinen durch eine Differenz des osmotischen Druckes zustande kommt. Ist dieser Wasserstrom aber größer als es aufgrund des vorhandenen Druckgradienten zu erwarten wäre, so spricht man von einer positiv anomalen Osmose, im umgekehrten Fall von einer negativ anomalen

Osmose. Um die Abweichungen, die zur positiv bzw. negativ anomalen Osmose führen, zu erklären, nimmt man an, daß die in der Membran auftretenden elektrischen Felder (Diffusionspotentiale) zusätzlich auf den Wasserstrom einwirken und diesen verstärken oder abschwächen können. Auf dieser Vorstellung basiert zunächst die Theorie von Sollner (Lit. 42), der annimmt, daß zwei oder mehr benachbarte Membrankapillaren einen elektroosmotischen Stromkreis aufbauen können. Schlögl (Lit. 43) vermied die Vorstellung, daß der Strom durch das Gerüst geschlossen werden müsse und betrachtet die Porenflüssigkeit selbst als geladenes Medium, auf welches die elektrischen Felder einwirken.

Derartige anomal positive und anomal negative Osmosen sind seit über hundert Jahren bekannt (Lit. 3 und 4).

Nach Kuhn et al. (Lit. 2) ist es jedoch schwierig, auf eindeutige Weise festzulegen, was man unter anomaler Osmose im Gegensatz zur normalen Osmose zu verstehen hat; denn da sich im allgemeinen positive und negative Effekte überlagern können, welche in Wirklichkeit eng miteinander verwandt sind, ist es sehr schwierig, die anomale gegenüber der normalen Osmose abzugrenzen.

Die Widersprüchlichkeit solcher Auffassungen tritt klar hervor, wenn man das Phänomen der isotonen Osmose heranzieht. Bringt man nämlich beiderseits einer Kationenaustauschermembran Lösungen verschiedener Zusammensetzungen, jedoch mit dem gleichen Dampfdruck, so wird die Unterscheidung - normale oder anomale Osmose ad absurdum geführt. Da jetzt das chemische Potential des Wassers verschwindet, ist auch der osmotische Druck gleich null. Nach W. Franke (Lit. 11) treten nun aber erhebliche Wasserströme auf, die nicht durch eine osmotische Druckdifferenz verursacht sein können. Dadurch wird auch der Begriff der positiven und negativen Osmose gänzlich sinnlos, weil eine Drehung der Zelle um 180° aus einer positiven eine negativ anomale Osmose macht und umgekehrt. Damit wird klar, daß der einseitige Wassertransport durch eine Membran (Osmose) in keinem kausalen Zusammenhang mit dem osmotischen Druck steht,

das heißt, daß die Vorstellung, die Osmose einfach als einen Wasserstrom zu betrachten, der dann zum osmotischen Druck führt, sinnlos ist.

Das lehren insbesonders thermodynamische Überlegungen. Danach ist nämlich der osmotische Druck ein echter G l e i c h g e w i c h t s d r u c k , d. h. die durch den gelösten Stoff bedingte Dampfdruckerniedrigung wird durch den sich in der osmotischen Zelle einstellenden Überdruck kompensiert. Bei der Osmose, bei der die Membran auch für die Ionen durchlässig ist, liegt niemals ein G l e i c h g e w i c h t s z u s t a n d vor, denn wartet man bei diesem Experiment genügend lange, so haben sich rechts und links der Membran die Konzentrationen einander angeglichen, und die Differenz der Drucke ist gleich null, d. h. die anomale Osmose ist jetzt verschwunden.

1.2 Problemstellung

Nachdem sich der Begriff der anomalen Osmose durch Experimente, die von W. Franke (Lit. 11) unter isotonen Versuchsbedingungen, d. h. daß das chemische Potential μ_L des Wassers auf beiden Seiten der Membran gleich groß ist, am Physik. Chem. Institut in München durchgeführt wurden, als unhaltbar erwiesen hat, bestand nun unsere Aufgabe darin, diese Experimente für den allgemeineren Fall sowohl theoretisch als auch experimentell zu erweitern.

Die Isotonie wurde bei W. Franke dadurch erreicht, daß er mit einer binären Elektrolytlösung arbeitete und beiderseits der Membran Lösungen gleichen Dampfdruckes, aber verschiedener Zusammensetzung anlegte. Bei derartigen Versuchen fließen zwei Ionenströme in äquivalentem Verhältnis durch die Membran. Will man aber nur die Wirkung eines einzigen Ionenstromes beobachten, dann muß man die Isotonie fallen lassen. Damit befaßt sich die vorliegende Arbeit.

Es ist jetzt die obige Bedingung $\mu_{L_1} = \mu_{L_2}$ nicht mehr erfüllt.

Wir betrachten also jetzt die Diffusion eines Elektrolyten im System

Elektrolytlösung / Membran / Elektrolytlösung

unter der Voraussetzung, daß die Elektrolytlösungen auf beiden Seiten der Membran das gleiche einwertige Kation A und das gleiche einwertige Anion B enthalten soll, wie z. B.

$AY\ (\ c_1)$ / Membran / $AY\ (\ c_2\ )$.

Der Elektrolyt AY diffundiert nun von der konzentrierteren Lösung durch die Membran in die verdünntere Lösung. In diesem System befinden sich nur zwei Sorten beweglicher Ionen (Kation und Anion). Dabei ist aber die Diffusion einer Ionensorte durch die Membran kein unabhängiger Einzelvorgang; sie ist durch die Elektroneutralitätsbedingung mit dem Fluß des anderen Ions gekoppelt, d.h. bei der Diffusion des Elektrolyten AY müssen die Flüsse von Kationen und Anionen einander in Äquivalenten gleich sein. Bei der isotonen Osmose (Lit. 11) war die Elektroneutralitätsbedingung dadurch erfüllt, daß zwei verschiedene Kationen in entgegengesetzter Richtung zueinander durch die Membran diffundierten, wobei die Anionen (Donnanionen) keinen merklichen Einfluß auf den Osmosestrom nahmen.
Der gravierende Unterschied zwischen unseren Untersuchungen und der isotonen Osmose liegt darin, daß jetzt Anionen (Donnanionen) aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung gleichzeitig mit den Kationen durch die Membran wandern. Diese Donnanionen verursachen nun einen Osmosestrom.

Als theoretische Grundlagen, die durch das Experiment noch zu beweisen waren, diente das allgemeingültige Extremalprinzip, das uns in der Physik in mannigfaltiger Weise begegnet, wie z. B. das Fermat'sche Prinzip, das Prinzip der kleinsten Wirkung oder das Braun le Chatelier'sche Prinzip. Der dazugehörende Formalismus wird durch die Variationsrechnung geliefert. Während in der Arbeit von W. Franke (Lit. 11) die Abhängigkeit des Wasserstromes vom Ionenstrom durch die Superposition der Kräfte erklärt wird, gelang es in dieser Arbeit, die eine konsequente Fortführung obiger Arbeit darstellt, diese Speziali-

sierung durch den allgemein gültigeren Formalismus der Variationsrechnung zu umgehen. Um den Einklang von Theorie und Experiment zu prüfen, wurden die Systeme HCl / HCl, KCl / KCl, LiCl / LiCl und NaCl/NaCl unter nicht isotonen Versuchsbedingungen untersucht.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Allgemeines

Wenn eine Kationenaustauschermembran 2 Lösungen des gleichen Salzes mit verschiedener Konzentration trennt, kann unter Verwendung einer Rechnungsmethode, die auf den Gesetzen der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse beruht (Lit. 13), eine vollständige, quantitative Beschreibung erzielt werden.

Die Thermodynamik irreversibler Prozesse bedarf keiner zusätzlichen Ergänzungen und Annahmen; ihre Gleichungen umfassen alle im System auftretenden Flüsse, beispielsweise von Teilchen, Elektrizität, Wärme usw. und verknüpfen sie mit entsprechenden Kräften, wie dem Gradienten chemischer und elektrochemischer Potentiale, dem Gradienten des Druckes und der Temperatur usw.. In dem Gleichungssystem wird der Wechselbeziehung zwischen den Flüssen besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Überschichtet man eine das Kation K_1 enthaltende Elektrolytlösung mit einer das Kation K_2 enthaltenden Lösung, dann diffundiert ein Strom J_2 in die K_1-Lösung und umgekehrt ein J_1-Strom in die K_2-Lösung. Im allgemeinen wird dabei auch noch ein Strom des gemeinsam gewählten Anions A und ein solcher des Lösungsmittels L auftreten.

Die treibenden Kräfte der beteiligten Stoffe für die auftretenden Ströme sind durch die jeweiligen chemischen Potentiale gegeben. Die Thermodynamik der irreversiblen Vorgänge beschreibt die beim obigen System auftretenden Ströme im allgemeinen durch einen Ansatz der Form:

$$\begin{aligned} J_1 &= \sum_i a_{1i} \operatorname{grad} \mu_i \\ J_2 &= \sum_i a_{2i} \operatorname{grad} \mu_i \\ J_3 &= \sum_i a_{3i} \operatorname{grad} \mu_i \\ J_4 &= \sum_i a_{4i} \operatorname{grad} \mu_i \end{aligned} \qquad (2.1)$$

wobei im vorliegenden Fall i = 1, 2 auf die Ionen (Kationen 1 und 2), i = 3 auf das Wasser und i = 4 auf das gemeinsame

Anion sich beziehen soll.

In jedem Volumenelement eines kontinuierlichen Systems können die mittleren Geschwindigkeiten der Teilchen der einzelnen Stoffe voneinander verschieden sein, so daß nicht nur eine makroskopische Bewegung des Volumenelements (Konvektion), sondern auch eine makroskopisch wahrnehmbare Relativbewegung der Teilchen zueinander (Diffusion im weitesten Sinne) eintritt (Lit. 14). Nun ist aber zu bedenken, daß die Ströme $\underline{J}_i$ (unterstrichene Größen sind Vektoren) voneinander abhängig sind. Wenn das System frei ist, gilt die Bedingung eines baryzentrischen Systems :

$$\sum_i M_i J_i = 0 \qquad (2.2)$$

(wobei $M_i J_i/cm^2 sec$ den Massestrom pro Querschnitts- und Zeiteinheit bedeutet). Nach dem Newtonschen Beharrungsgesetz bleibt der Schwerpunkt des Gesamtsystems erhalten. Läßt man die Diffusionsvorgänge in einem mit dem Tisch starr verbundenen Gefäß ablaufen, dann ist die Forderung der Gleichung (2.2) aber sicher nicht erfüllt. Man kann sich leicht ausrechnen, daß sich hier der Schwerpunkt am Ende des Diffusionsablaufes verschoben haben muß. Das ist aber nur möglich, wenn auf das System Zwangskräfte wirken, die den Schwerpunkt des Diffusionssystems verschieben.

Eine an einem Transportvorgang beteiligte Membran nimmt nun nach Kuhn et al. (Lit. 2) erhebliche Kräfte auf und stellt eine Basis von Zwangskräften dar, denen keine Ströme zugeordnet sind. Da die im obigen Ansatz der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse (Gleichung (2.1)) geforderte Proportionalität zwischen den Kräften und den Strömen hier nicht vorliegt, wird nun das passende Stromschema durch Heranziehung der Variationsrechnung gewonnen.

Da ein solches Stromschema immer nur im differentiellen Bereich Gültigkeit hat, muß man bei ortsvariablen Koeffizienten den Strom als Funktional einer vorgegebenen Ortsfunktion $1(x)$ z. B. des Diffusionskoeffizienten $1 = D(x)$ darstellen.

2.1.1 Das Haftstellenmodell

Diffundiert ein Stoff durch ein Lösungsmittel, so muß die auf das Lösungsmittel ausgeübte ponderomotorische Kraft gerade entgegengesetzt der auf den gelösten Stoff wirkenden Kraft sein. Auf diese Weise resultiert eine verschwindende Gesamtkraft, und der Schwerpunkt bleibt in Ruhe. Wenn aber nach Zwischenschaltung einer Membran erhebliche Volumentransporte auftreten, so kommt - wie oben erwähnt - für diese Funktion nur noch die Netzwerkmatrix in Frage. Da aber letztere nicht als ein gelöster Stoff betrachtet werden kann, sondern als eigenständiger, in unser System eingebetteter Festkörper, an dem die Anionen fixiert sind, gelangt man zwangsläufig zum Haftstellenmodell.

Sehen wir die Ionen als auf die Haftstellen (Lit. 41) lokalisiert an, dann befinden sie sich keineswegs in einem stabilen Zustand. Sie werden wegen ihrer geringen Bindungsenergie nach einer bestimmten Verweilzeit infolge thermischer Stöße aktiviert und als freie Ionen in den Transportraum gestoßen. Wegen der starken elektrostatischen Anziehungskräfte ist die Lage eines Ions zwischen den Haftstellen jedoch labil, und das freie Ion wird wieder auf eine Haftstelle zurückfallen. Die Ionen werden also im wesentlichen laufend abdissoziiert, um dann wieder eingefangen zu werden. Durch diese Vorstellung ist die Frage nach der Dissoziation der Ionen durch ein dynamisches Prinzip erklärt.

Wir betrachten nun die Haftstellen als singuläre Stellen und schließen sie aus dem eigentlichen Transportraum aus (Lit.15), da es sich bei diesem zeitgesteuerten Aktivierungsvorgang im Prinzip um eine chemische Reaktion handelt und nicht um einen Transportvorgang. Den so ausgeschlossenen Raum bezeichnen wir als den Reaktionsraum. Im Spiel der durch den Aktivierungsvorgang bewirkten Abstoßungskraft mit der elektrischen Anziehungskraft werden nun die Ionen, nach allen Richtungen statistisch gleichmäßig verteilt, von den Haftstellen fortgestoßen, um unmittelbar darauf an den gebildeten Leerstellen in entsprechender Weise wieder gebunden zu werden. Bei homogener Ionenverteilung hinterlassen diese Vorgänge keinerlei makroskopische Änderungen.

Da die Anzahl der pro Volumen- und Zeiteinheit abgestoßenen Ionen der Sorte i ihrer Konzentration c_i proportional ist, kommt es, wenn wir ein Konzentrationsgefälle dieser Ionen aufrechterhalten, in dieser Richtung zu einem makroskopisch feststellbaren Transport derselben; denn von den Stellen höherer Konzentration wird eine größere Anzahl an Ionen der Sorte i pro Zeiteinheit abdissoziiert und damit auch in Richtung des Gefälles geschleudert, als von den Stellen niedrigerer Konzentration zu solchen höherer.

Wir legen nun die x-Achse in die Richtung dieses Gefälles. Dann findet in den dazu orthogonalen Richtungen nur ein statistischer Austausch statt, der aber in der y-Richtung wie auch in der z-Richtung sich jeweils gegenseitig aufhebt. Da aber nur der in der x-Richtung verlaufende makroskopische Transport von Interesse ist, können wir uns im weiteren auf Betrachtungen der x-Komponente der von den Haftstellen fortgestoßenen Ionen beschränken.

Dieser Umstand ermöglicht es nun, die eingangs geforderten kugeligen Umhüllungen der Haftstellen durch zur x-Achse orthogonal stehende Flächen zu ersetzen und diese dann zu Haftstellenflächen zusammengefaßt zu denken (Abb. 6).

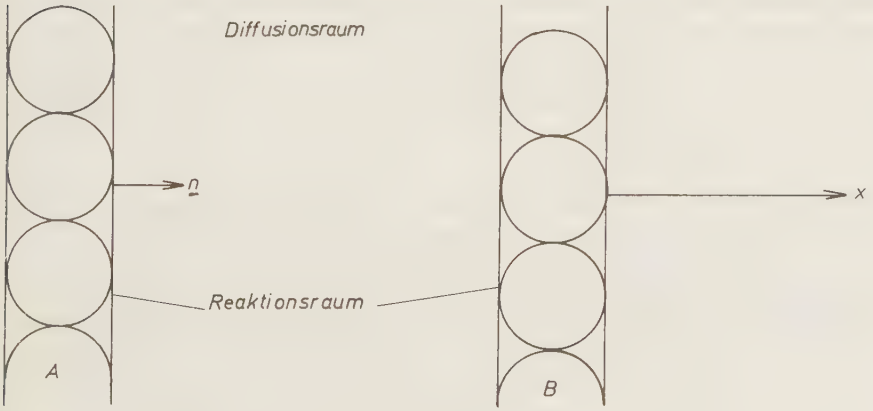


Abb. 6 : Die Umhüllungen der Haftstellenflächen A und B.
n ist die Normale

2.1.1.1 Das verifizierte Haftstellenmodell

Bei dem oben zugrunde gelegten Haftstellenmodell gingen wir von einem starren Membrangerüst aus, von dem die Ionen „abspringen" und wieder eingefangen werden. Diese Vorstellung muß aber in einem Punkt noch verfeinert werden (Lit. 37).

Danach ist ein hochpolymerer Stoff kein starres Gebilde, vielmehr sind die einzelnen Segmente der Matrix immer noch einer beschränkten Bewegung fähig. Wir fassen also unsere Elektrolytlösung als ein System auf, in welchem Anionen und Kationen immer ein Paar bilden, das mitsamt dem Segment, an dem das Festion fixiert ist, hin- und herfluktuiert. Geraten dabei zwei an gegenüberliegenden Segmenten befindliche Ionenpaare in unmittelbare Nachbarschaft (siehe Abb. 7 auf Seite 15), dann kann es zu einem Austausch der Ionen kommen. Bewegt sich aber infolge einer solchen Fluktuation ein solches Ionenpaar i mitsamt seinem Segment im Augenblick mit der Geschwindigkeit $\underline{v}_i$ relativ zur ruhenden Membran, dann muß die letztere nach dem Gesetz von actio et reactio die Gegenkraft

$$-\underline{K}_i = R_i \underline{v}_i \quad \text{aufnehmen.}$$

Der hier auftretende Reibungskoeffizient R_i ist jetzt der Reibungskoeffizient des Ionenpaares einschließlich des sich mitbewegenden Segmentes.

2.1.2 Die Strombedingung

Werden die Ionen von einer Haftstelle abgestoßen, so muß gerade die Aktivierungsenergie aufgebracht werden, die ausreicht, daß die Ionen das zwischen den Haftstellen wirksame Feld beim Austausch überwinden können. Dieser Ausdruck muß der stöchiometrischen Bedingung

$$z_1 \frac{n_1^*}{q\Delta t} = - z_2 \frac{n_2^*}{q\Delta t} \qquad (2.3)$$

gehorchen, wenn wir den Austausch von Ionen der Sorte 1 und 2 dafür als Beispiel annehmen. Dabei bedeuten z_1 und z_2 deren

Wertigkeit und mit n_1^* und n_2^* haben wir die Anzahl der von den Haftstellen abgestoßenen Mole der betreffenden Ionen bezeichnet. q soll dabei die Membranfläche bedeuten. Durch den Stern wird kenntlich gemacht, daß nur solche Austauschvorgänge notiert werden, die zu einem makroskopisch feststellbaren Transport führen.

Die hin- und her-fluktuierenden Ionen werden dabei also nicht berücksichtigt.

Der in Gleichung (2.3) rechterhand stehende Ausdruck stellt nun die Quellenstärke, der linkerhand stehende die Senkenstärke, allgemein die Divergenz unserer Haftstellen (Singularitäten) dar. Nach dem Gauß'schen Satz ergibt sich für den Zusammenhang der Stromdichte, also für den aus der Umhüllung austretenden Strom $\underline{J}_i$, mit der nach einer Seite gerichteten Flächendivergenz (Abb. 6 auf Seite 11)

$$\text{Div } \underline{J}_i = \frac{1}{\Delta f} \oint \frac{n_i^*}{q \, \Delta t} \, \underline{df} = \underline{n} \, \underline{J}_i \qquad (2.4)$$

wobei $\underline{n}$ den Normalenvektor zur einhüllenden Oberfläche darstellt. Der Gauß'sche Satz vermittelt also die Kopplung des Vektors $\underline{J}_i$, der den örtlichen Transportvorgang im Transportraum beschreibt, mit dem Skalar $n_i^* / q \, \Delta t$, der den zeitlichen Reaktionsablauf steuert. Gleichung (2.4) läßt sich, da der Integrand unabhängig von $\underline{df}$ ist, auch schreiben

$$\frac{n_i^*}{q \, \Delta t} = \underline{n} \, \underline{J}_i \quad \text{für } i = 1, 2, \ldots . n . \qquad (2.5)$$

Die meßbaren Größen in der Gleichung (2.5) sind die rechterhand stehenden Ströme $\underline{J}_i$, während linkerhand die den Ablauf steuernden Reaktionsgrößen stehen. Sind zum Beispiel die beiden Ionenströme $\underline{J}_1$ und $\underline{J}_2$ vorhanden, dann liefert die Beziehung (2.3) mit der Gleichung (2.5) die Strombedingung

$$z_1 \, \underline{J}_1 + z_2 \, \underline{J}_2 = 0 \, , \qquad (2.6)$$

die den Zusammenhang zwischen den genannten Größen herstellt.

Um das Problem der Osmose zu lösen, ist es jetzt nur noch erforderlich, den Zusammenhang zwischen dem Wasserstrom $\underline{J}_L$ und einem der Ionenströme $\underline{J}_i$ herzustellen.

2.1.3 Das Prinzip von acto et reactio

Damit die Ionen aus der Potentialmulde, in der sie sich befinden, den Potentialberg überwinden können, müssen sie mit einer genügend hohen Geschwindigkeit von der Haftstelle abgestoßen werden. Nehmen wir an, die Ionen werden mit einem Impuls $\underline{p}_i$ pro Mol von der Haftstelle fortgeschleudert, so hinterlassen sie nach dem Prinzip von actio et reactio einen mittleren Rückstoßimpuls $-\underline{p}_i = \underline{p}_i^M$ (Abb. 7 auf Seite 15). Werden in der Zeiteinheit dabei effektiv n_i Mole an Ionen der Sorte i im Volumenelement $q \triangle x$ von der Haftstellenfläche A (siehe Abb. 6 auf Seite 11) auf die Haftstellenfläche B geschleudert, ist die auf die Membran wirkende Rückstoßkraft $\underline{K}_i$ gegeben durch

$$\frac{d}{dt}\,\frac{n_i \triangle \underline{p}_i}{q \triangle x} = \frac{n_i}{q}\,\frac{\triangle \underline{K}_i}{\triangle x} = \frac{-d}{dt}\,\frac{n_i \triangle \underline{p}_i^M}{q \triangle x} = \frac{n_M \triangle \underline{K}_M}{q \triangle x} \,. \qquad (2.7)$$

Der linkerhand stehende Ausdruck stellt, da die zeitliche Ableitung eines Impulses eine Kraft liefert, die auf die Ionen wirkende Aktionskraft (treibende Kraft) dar, der rechterhand stehende Ausdruck die auf die Membran wirkende Reak-tionskraft.

2.2 Der Arbeitsaufwand beim Ionentransport

Um dn_i Mole an Ionen oder Ionenpaaren der Sorte i mit einer mittleren Geschwindigkeit $\underline{v}_i$ durch ein Lösungsmittel zu bewegen, sei eine Kraft erforderlich

$$d\underline{K}_{iL} = R_{iL}\,\underline{v}_{iL}\,dn_i \,, \qquad (2.8)$$

wobei R_{iL} den molaren Reibungskoeffizienten zwischen dem Ion i und dem Lösungsmittel L bedeutet und $\underline{v}_{iL}$ die relative Ge-

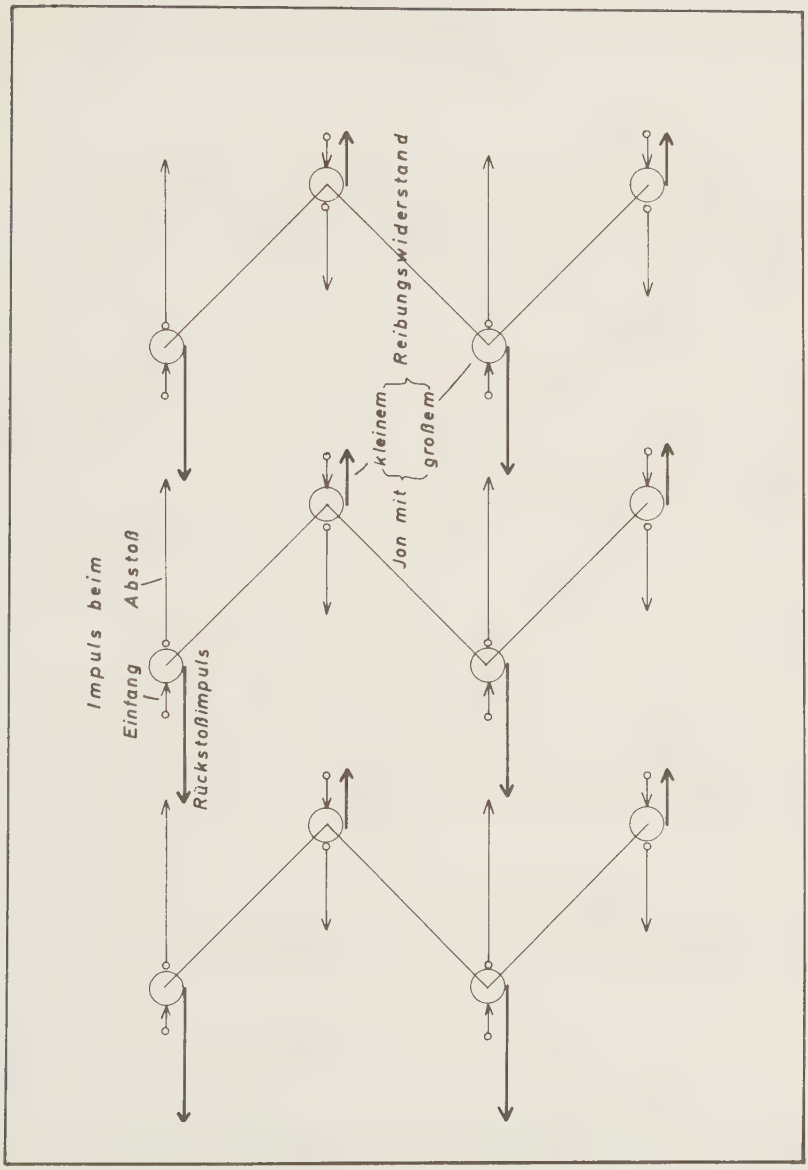


Abb. 7: Schematisches Modell für den Rückstoßimpuls

schwindigkeit zwischen diesen. Bezeichnet man mit $\underline{v}_i$ bzw. $\underline{v}_L$ ihre Geschwindigkeit gegenüber der Netzwerkmatrix, so gilt

$$\underline{v}_{iL} = \underline{v}_i - \underline{v}_L \,. \tag{2.9}$$

Sollen dn_i Mole nun eine Strecke $\underline{ds}_i$ relativ zur Matrix durch die Flüssigkeit bewegt werden, dann erfordert das die Arbeit

$$d^2A_i = \underline{dK}_{iL}\, \underline{ds}_i = R_i L\, (\underline{v}_i - \underline{v}_L)\, dn_i\, \underline{ds}_i \tag{2.10}$$

Fassen wir nun ein Membranelement vom Querschnitt q und der Dicke dx ins Auge, dann ist die Zahl dn_i der darin enthaltenen Mole proportional der Größe dx und der Konzentration c_i (x, t), so daß wir setzen können

$$dn_i = q\, c_i(x, t)\, dx \qquad \text{mit } i = 1, 2, L, F \tag{2.11}$$

Der Index F bezieht sich auf die Festionen. Schreiben wir ferner

$$\underline{ds}_i = \underline{v}_i\, dt \qquad \text{mit } i = 1, 2, \ldots . L \tag{2.12}$$

dann geht der Ausdruck (2.10) über in

$$d^2A_i = q\, R_{iL}\, (\underline{v}_i - \underline{v}_L)\, c_i\, \underline{v}_i\, dx\, dt \tag{2.13}$$

Die sich mit der Geschwindigkeit $\underline{v}_i$ bewegenden Partikel geben Anlaß zu einem Strom, dessen Stromdichte $\underline{J}_i$ aus der Beziehung

$$\underline{J}_i = c_i\, \underline{v}_i = \frac{1}{q}\,\frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{q}\,\dot{n}_i \qquad \text{folgt.} \tag{2.14}$$

Mit dieser erhalten wir für die aufzuwendende spezifische Arbeitsleistung beim Transport eines Ions der Sorte i

$$\frac{d^2A_i}{q\, dx\, dt} = \frac{R_{iL}}{c_i}\,\frac{\dot{n}_i}{q^2} - \frac{R_{iL}}{c_L}\,\frac{\dot{n}_L\, \dot{n}_i}{q^2} \,. \tag{2.15}$$

2.3 Der Arbeitsaufwand beim Wassertransport

Bei Membranen ist nun mit den Ionenströmen in der Regel noch ein Wasserstrom $\underline{J}_L$ gekoppelt. Die auf das Wasser wirkenden Kräfte ergeben sich aus folgenden Überlegungen:

Denkt man sich mittels der Kraft $\underline{K}_{iL}$ die Ionen durch die Flüssigkeit bewegt - im Gedankenexperiment kann man sie sich mittels Schnüren durch die Lösung gezogen denken - dann muß man auf die Lösung bzw. auf das diese enthaltende Gefäß die Gegenkraft $\underline{K}_{iL} = - \underline{K}_{iL}$ ausüben, um letzteres in Ruhe zu halten. Somit wirkt auf das Lösungsmittel dieselbe Kraft in derselben Richtung wie auf die Ionen. Es gilt

$$\underline{K}_{Li} = - \sum_i \underline{K}_{iL} \quad . \tag{2.16}$$

Wenn wir nun dem Lösungsmittel erlauben, sich um die Strecke $\underline{ds}_L$ zu bewegen, dann leistet unser System bei Vorhandensein mehrerer Ionensorten im Zeitintervall die Arbeit

$$- d^2A_L = q \sum_i R_{iL} \, (\underline{v}_i - \underline{v}_L) \, c_i \, \underline{v}_L \, dx \, dt \quad . \tag{2.17}$$

Zu diesem Ausdruck gelangt man, wenn man in Gleichung (2.10) A_i und $\underline{ds}_i$ durch A_L bzw. $\underline{ds}_L$ ersetzt und Gleichung (2.11) und Gleichung (2.12) anwendet. Unter Berücksichtigung der Gleichung (2.14) errechnet sich daraus die beim Wassertransport aufzuwendende Leistung zu

$$- \frac{d^2A_L}{q \, dx \, dt} = \frac{1}{q^2} \left[\sum_i \frac{R_{iL}}{c_L} \, \hat{n}_i \hat{n}_L - \sum_i \frac{R_{iL}}{c_L^2} \, c_i \, \hat{n}_L^2 \right] \tag{2.18}$$

2.4 Das Stromfunktional

Ein Stromfluß durch eine Membran, an deren Begrenzungen Lösungen eines Stoffes der Konzentrationen c_a und c_e angelegt sind, ist nach dem ersten Fick'schen Gesetz proportional dem Konzentrationsgradienten. Letzteren betrachten wir vom Standpunkt der kausalen Auffassung als die Ursache, ersteren als

deren Wirkung. Diese Interpretation muß aber auf das Differentielle beschränkt bleiben, da der Gradient sich im allgemeinen von Ort zu Ort ändert und damit auch der Strom. Somit ist die kausale Auffassung ortslokalisiert.

Gehen wir nunmehr zur Betrachtung eines stationären Stromflusses durch eine Membran endlicher Dicke über, dann kann das erste Fick'sche Gesetz nur im Falle eines konstanten Koeffizienten angewandt werden. Im allgemeinen muß man hier das zweite Fick'sche Gesetz zugrunde legen, welches die Kontinuitätsbedingung in Rechnung stellt. Aus der Beziehung

$$\frac{dc}{dt} = 0 = \text{div } D \text{ grad } c \qquad (2.19)$$

folgt zunächst nur die Bedingung

$$D \text{ grad } c = \text{const.} \qquad (2.20)$$

Um die weitere Problemstellung zu verstehen, stellen wir uns die folgende Aufgabe: In einer Membran der Dicke x sei der Konzentrationsverlauf c (x) im stationären Zustand bekannt. Auf graphischem Wege können wir daraus den Konzentrationsgradienten bestimmen und des weiteren mittels der Beziehung (2.20) den Diffusionskoeffizienten D (x) als Funktion des Ortes. Nun denken wir uns bei konstant gehaltenen Werten c_a und c_e den Diffusionskoeffizienten in einem gewissen Bereich variiert, etwa durch Änderung der Struktur der Membran. Die Frage, welchen Wert der Strom nach dem Wiedererreichen des stationären Zustandes nunmehr annimmt, ist eine Aufgabe der Funktionanalysis. Dabei betrachtet man den Strom J als ein Funktional der Kurve $l = D(x)$ und schreibt

$$J = F\left[D(x), c_a, c_e, \Delta x \right] \qquad (2.21)$$

Dabei muß für irgendeine vorgelegte Kurve $l_i = D(x)$ der Wert des Stromes J einen bestimmten Wert annehmen.

In der Physik spielen nun insbesondere solche Funktionale eine Rolle, die durch die Forderung gekennzeichnet sind,

diejenigen Kurven zu bestimmen, die von allen konkurrierenden Kurven einem Funktional einen minimalen Wert verleihen. Ein geläufiges Beispiel liefert das Fermat'sche Prinzip der kürzesten Lichtzeit; diesem entspricht die Aufgabe bei variablen Brechungsindex diejenige zwei Punkte A und B verbindende Kurve zu finden, bei deren Durchlaufen das Licht in der kürzesten Zeit von A nach B gelangt.

Analog dem Fermat'schen Prinzip tritt bei thermodynamischen Erscheinungen (Transport-) als Verallgemeinerung des Braun le Chatelier'schen Prinzipes das Prinzip der minimalen Entropieerzeugung auf. Die im Anschluß an die Formel (2.20) gestellte Grundaufgabe läßt sich damit wie folgt formulieren: Bei ortsvariablen Diffusionskoeffizienten D (x) soll unter allen Kurven, welche zwei Punkte mit den vorgeschriebenen Konzentrationen c_a und c_e verbinden, diejenige Kurve $1 = c\ (x)$ gefunden werden, bei der die beim Diffusionsvorgang auftretende Entropieerzeugung ein Minimum beträgt. Diese als Gefällsfunktion bezeichnete Kurve zu bestimmen, ist die Aufgabe der Variationsrechnung, die dabei von einem Funktional der Form

$$\frac{ds}{dt} = \int_{x_a}^{x_e} f \left[D\ (x),\ dc/dx \right] dx = \text{Min.} \qquad (2.22)$$

ausgeht. Hier tritt die zunächst noch unbekannte Gefällsfunktion $p = dc/dx$ auf, deren Integralkurve die gesuchte Gefällskurve ist. Mittels der Euler'schen Gleichung kann man im Prinzip wohl die Gefällsfunktion ermitteln und damit auch die Gefällskurve; indes ist das nicht der übliche Weg.

Viel bequemer kommt man durch Einführung der kanonischen Variablen zum Ziel. Dazu muß man wissen, daß durch Gleichung (2.22) jedem Punkt der x - c -- Ebene durch die Angabe der drei Größen x, c, dc/dx ein Linienelement zugeordnet ist. Der Übergang zur kanonischen Variablen stellt eine Transformation des besagten Linienelementes der x - c - Ebenen in den dreidimensionalen Raum der kanonischen Koordinaten x, c, π dar. Das so gewonnene Punktproblem wird durch Eliminieren der Gefällsfunktion gelöst. Man kommt auf diesem Wege zur Hamilton-Jakobi'schen Differentialgleichung, deren Integration

dann das gesuchte Funktional liefert. Bei einem solchen Funktional kann - wie wir noch bemerken möchten- die Ursache des Stromes nicht wie beim ersten Fick'schen Gesetz lokalisiert werden. Ein solches liefert vielmehr den Strom als Summe aller Einflüsse (treibende Kräfte) längs des Weges, das heißt der Gefällsfunktion.

2.5 Das integrale Transportproblem

2.5.1 Allgemeines

Die Gleichungen (2.15) bzw. (2.18) stellen den Arbeitsaufwand in einem differentiellen Volumenelement q dx während des Zeitintervalls dt dar. Den gesamten Arbeitsaufwand erhalten wir durch Integration über dx und dt zu

$$A_i = \int_0^{\Delta x} \int_0^{te} \left[\frac{R_{iL}}{c_i} \left(\frac{\dot{n}_i}{q} \right)^2 - \frac{R_{iL}}{c_L} \frac{\dot{n}_i \dot{n}_L}{q\, q} \right] q \, dx \, dt \qquad (2.23)$$

beziehungsweise

$$+ A_L = - \int_0^{\Delta x} \int_0^{te} \left[\frac{R_{iL}}{c_L} \frac{\dot{n}_i}{q} \frac{\dot{n}_L}{q} - \frac{R_{iL}\, c_i}{c_L^2} \left(\frac{\dot{n}_L}{q} \right)^2 \right] q \, dx \, dt \qquad (2.24)$$

Da A_i bzw. A_L minimale Werte annehmen müssen, liegt hier ein Variationsproblem über die Fläche $\Delta x \cdot \Delta t$ vor. Bei der Auffindung der gesuchten Extremalfläche machen wir von einer derartige Doppelintegrale betreffenden Bemerkung von D. Hilbert (Lit. 17) Gebrauch, der dazu sagt: „Wenn es sich lediglich um die Frage nach den Bedingungen des Minimums eines Integrals handelt, so genügt es, eine einparametrige Schar von Integralkurven der Lagrangeschen Gleichungen zu konstruieren, derart, daß die durch sie erzeugte Fläche die variierte Kurve enthält. Die Anwendung des Unabhängigkeitssatzes für eine Funktion führt alsdann zum Ziel".

Zunächst befassen wir uns mit der im 1. Satz enthaltenen Aussage und übertragen sie auf die bei uns vorliegende Problemstellung. Dazu betrachten wir ein Membranelement vom Querschnitt q und der Dicke dx, das sich an der Stelle x befindet. Neben diesen Angaben ist zur Charakterisierung des Zustandes im allgemeinen noch die des Zeitpunktes t erforderlich. Somit kommen wir zu einem in der Abb. 8 auf Seite 21 dargestellten Raum-Zeit-Gebilde, das sich bezüglich der x-Dimension über die gesamte Membrandicke Δx erstreckt bezüglich der Zeit von $t = 0$ bis $t = t_e$. Im nichtstationären Zustand muß man allgemein $t_e = \infty$ nehmen, da der Transportvorgang erst nach unendlich langer Zeit abgeklungen ist.

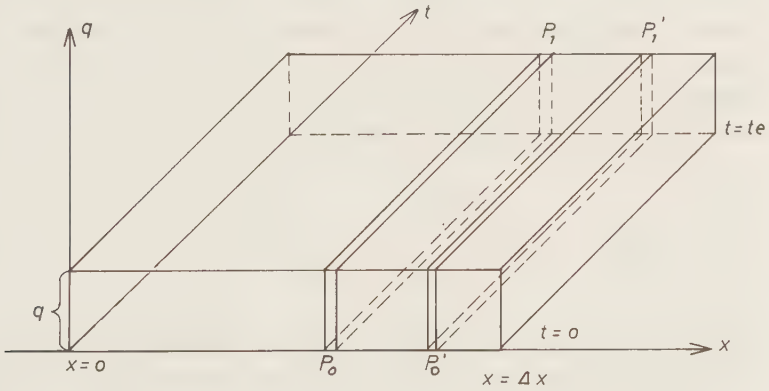


Abb. 8 :

Jedes in der Darstellung eingezeichnete q, t, dx-Raumelement geht beim Übergang zu dx gegen null in ein Flächenelement über, das, wenn wir auf die Darstellung des eindimensional gebrachten Querschnittes verzichten, als eine einparametrige Integralkurve im Sinne der obigen Bemerkung von Dr. Hilbert aufgefaßt werden kann. Die Aufgabe des folgenden Abschnittes ist es, eine solche einparametrige Integralkurvenschar zu finden.

2.5.2 Der Wassertransport im Integralen

2.5.2.1 Die Lagrange-Funktion des Wassertransportes

Für den Wassertransport in einem Element vom Querschnitt q und der Dicke dx ergibt sich nach dem oben gesagten die gesuchte Integralkurve aus dem eindimensionalen Variationsproblem

$$+\frac{d^2 A_L}{q\,dx} = -\frac{1}{q^2}\int_{t=0}^{t=\infty}\left[\sum_i \frac{R_{iL}\,\dot{n}_i}{c_L}\,\dot{n}_L - \sum_i \frac{R_{iL}\,c_i}{c_L^2}\,\dot{n}_L^2\right] dt \qquad (2.25)$$

Wir betrachten jetzt den Fall, wo die Ströme $\dot{n}_i$ festgehalten werden. Das kann immer durch Anlegen geeigneter Konzentrationsgradienten bzw. elektrischer Potentialgradienten erreicht werden. In dem so spezialisierten Variationsproblem schreiben wir für den Integranden zur Abkürzung

$$f\,(t, \dot{n}_L) = -\frac{1}{q^2}\left[\sum_i \frac{R_{iL}\,\dot{n}_i}{c_L}\,\dot{n}_L - \sum_i \frac{R_{iL}\,c_i}{c_L^2}\,\dot{n}_L^2\right] \qquad (2.26)$$

Das Integral (2.25) selbst stellt die Transportarbeit pro Volumenelement, also die spezifische Transportarbeit im Zeitraum $t = t_e$ dar. Da die Lagrange'sche Funktion der Gleichung (2.26) selbst von t unabhängig ist - wir betrachten ja den stationären Zustand - bleibt als einzige Variable die Größe $\dot{n}_L$.

Veränderliche wie diese, von denen nur die Differentialquotienten im Integranden des Variationsproblemes eingehen, die aber im Integranden nicht explizit auftreten, wurden von Helmholtz (Lit. 18), der diese Größen bei seinen thermodynamischen Betrachtungen einführte, als zyklische Veränderliche bezeichnet.

Die erste Variation lautet in der üblichen Schreibweise

$$\delta\left(\frac{dA}{q\,dx}\right) = \left[\eta(x_1, t)\,f_{\dot{n}_k}\right]_0 - \int_0^{t_e}\left(f_{n_k} - \frac{d}{dt}f_{\dot{n}_k}\right)\eta(x_1, t)\,dt\Big) = 0 \qquad (2.27)$$

Dabei haben wir anstelle des Index L den allgemeineren Index k geschrieben. Der Forderung, daß die erste Variation der obigen Gleichung (2.27) verschwinden soll, wird sicher Genüge geleistet, wenn sowohl der Integrand als auch der in eckigen Klammern stehende Ausdruck verschwindet. Daraus folgt für den Integranden

$$\frac{d}{dt} f_{\dot{n}_k} - f_{n_k} = 0 \qquad \text{für } k = 1, 2, \ldots L \qquad (2.28)$$

und, da die Lagrange-Funktion - Gleichung (2.26)-, von n_k unabhängig ist, des weiteren:

$$\frac{d}{dt} f_{\dot{n}_k} = 0 \text{ bzw. } f_{\dot{n}_k} = \pi_k \quad \text{für } k = (1, 2, \ldots L) \qquad (2.29)$$

wobei π_k eine Konstante bedeutet. Wenden wir diese letzte Gleichung (2.29) auf Gleichung (2.26) an und setzen speziell $\pi_k = \pi_L = 0$, so erhalten wir

$$f_{\dot{n}_L} = 0 \,. \qquad (2.30)$$

In diesem Falle verschwindet der in eckigen Klammern stehende Ausdruck in Gleichung (2.27) für beliebiges $\eta(t)$, also auch für $\eta(0) \neq 0$ und $\eta(t_e) \neq 0$. Das bedeutet freie Randbedingungen bei festen Werten von t = 0 und t = t_e, mit anderen Worten, im t, n_L-Koordinatensystem liegen die beiden Endpunkte n_L^a und n_L^e unserer Extremalen nicht fest, es wird vielmehr gefordert, daß sie sich frei auf den Parallelen zur n_L-Achse, t = t_a und t = t_e bewegen können.

Führen wir die Differentiation der Gleichung (2.26) gemäß der Gleichung (2.30) durch, so erhalten wir

$$\sum_i \frac{R_{iL}\,\dot{n}_i}{c_L} - 2 \sum_i \frac{R_{iL}\,c_i}{c_L^2}\,\dot{n}_L = 0 \qquad (2.31)$$

oder nach Auflösen der Gleichung (2.31) nach $\dot{n}_L$, das wir mit

p_L bezeichnen wollen

$$\dot{n}_L = p_L = \frac{1}{2} \sum_i \frac{R_{iL}\,\dot{n}_i}{R_{iL}\,c_i}\, c_L \quad . \tag{2.32}$$

Die Größe p_L/q stellt den gesuchten Osmosestrom J_L dar. Beschränken wir uns auf einwertige Ionen und auf unser System Y^+Cl^- (c_1) / Membran / Y^+Cl^- (c_2), dann gilt die Bedingung

$$J_1 - J_2 = 0 \tag{2.33}$$

Gleichung (2.33) in Gleichung (2.32) eingesetzt ergibt

$$J_L = \frac{1}{2}\,\frac{R_1 + R_2}{c_1R_1 + c_2R_2}\, c_L\, J_i \tag{2.34}$$

Wir wollen schon hier bemerken, daß sich in unserem System der Index 1 auf das Kation K und der Index 2 auf das Anion A bezieht.

Da beim Donnangleichgewicht im allgemeinen $c_K \gg c_A$ ist, ergibt sich schließlich aus Gleichung (2.34)

$$J_L = \frac{1}{2}\,\frac{R_K + R_A}{R_K}\,\frac{c_L}{c_F}\, J_i \,, \tag{2.35}$$

mit c_F als die Festionenkonzentration.
Diese Formel gibt die Beziehung des osmotischen Wasserstromes zum Ionenstrom wieder. Sie ist von erstaunlich einfacher Natur, indem nämlich das Verhältnis des osmotischen Wasserstromes zum Ionenstrom proportional dem Molverhältnis von Wasser zu dem der Ionen ist und proportional dem relativen Reibungskoeffizienten.

2.5.2.2 Transformation von Routh

Wir fragen jetzt nach der Gestalt der ersten Variation, wenn wir der Konstanten π_L (k = L) in Gleichung (2.29) einen beliebigen Wert erteilen. Anstelle des Integrationsproblems der Gleichung (2.25) mit dem Integranden f $(t, \dot{n}_L)$ betrachten wir nunmehr ein solches mit dem Integranden (Routh'sche Funktion)

$$\overset{*}{f}(t, \dot{n}_L) = f(t, \dot{n}_L) - \pi_L \dot{n}_L \qquad (2.36)$$

Daß sich dadurch an der Differentialgleichung der Extremalen nichts ändert, leuchtet unmittelbar ein, weil das hinzutretende Glied $\pi_L \dot{n}_L$ ein vollständiges Integral ist und dieses die Variationsaufgabe ungeändert läßt.

Anstelle der Bedingung (2.30) tritt jetzt

$$\overset{*}{f}_{\dot{n}_L} = 0 \; . \qquad (2.37)$$

Differenzieren wir Gleichung (2.36) rechterhand nach $\dot{n}_L$, dann erhalten wir, wenn wir linkerhand Gleichung (2.37) berücksichtigen

$$f_{\dot{n}_L} = \pi_L \; . \qquad (2.38)$$

Setzen wir hierin Gleichung (2.26) ein, so erhalten wir nach Durchführung der Differentiation

$$-\sum_i \frac{R_{iL}}{c_L} \frac{\dot{n}_i}{q^2} + 2 \sum_i \frac{R_{iL}\, c_i}{c_L^2} \frac{\dot{n}_L}{q^2} = \pi_L \qquad (2.39)$$

und damit anstelle der durch Gleichung (2.32) gegebenen Extremalen den Ausdruck

$$P_L = J_L = \frac{1}{2} \frac{\sum R_{iL}\, \dot{n}_i/q + q \pi_L\, c_L}{\sum R_{iL}\, c_i} c_L \qquad (2.40)$$

Der Wert der Konstanten π_L muß aufgrund physikalischer Forderungen bzw. experimenteller Bedingungen ermittelt werden. Setzen wir in Gleichung (2.40) $\dot{n}_i = 0$, so fließt nur dann ein Wasserstrom bei Anwesenheit eines hydrostatischen Druckgradienten grad P bzw. eines chemischen Potentialgradienten, wenn wir schreiben

$$q \pi_L = - 2 \text{ grad } \mu_L = - 2 \text{ grad } (\mu_L^o + V_L P) \qquad (2.41)$$

um in diesem Fall zur üblichen Stromgleichung zu kommen. Dabei bedeutet μ_L^o das chemische Potential des Wassers bei Atmosphärendruck, V_L das Molvolumen desselben und P den hydrostatischen Druck.

2.5.3 Der Ionentransport im Integralen

Für den Strom $\dot{n}_i$ folgt die gesuchte einparametrige Integralkurve aus dem Variationsproblem

$$\frac{dA_i}{q\,dx} = \frac{1}{q^2} \int_{t=0}^{t=\infty} \left(\frac{R_{iL}}{c_i} \dot{n}_i^2 - \frac{R_{iL}}{c_L} \dot{n}_i \dot{n}_L \right) dt \qquad (2.42)$$

Wir führen die Elimination der in diesem Ausdruck auftretenden zyklischen Variablen (Lit. 19) durch, indem wir im Integranden den Wasserstrom $\dot{n}_L$ durch den Extremalwert p_L der Gleichung (2.40) ersetzen. Wir erhalten

$$\frac{dA_i}{q\,dx} = \frac{1}{q^2} \int_{0}^{te} \left[\frac{R_{iL}}{c_i} \dot{n}_i^2 - \frac{1}{2} R_{iL} \frac{\sum R_{kL} \dot{n}_k + q^2 \pi_L c_L}{\sum R_{kL} c_k} \dot{n}_i \right] dt \qquad (2.43)$$

Die Größen $\dot{n}_i$ sind nun abhängig.

Wir betrachten jetzt den speziellen Fall, bei dem zwei Ionen 1 und 2 vorhanden sind, die der Bedingung

$$\dot{n}_1 - \dot{n}_2 = 0 \tag{2.44}$$

gehorchen.

Damit schreibt sich der Integrand der Gleichung (2.43)

$$f_i\ (t, \dot{n}_i) = \frac{1}{q^2}\, a_i\, \dot{n}_i^{\,2} - \frac{1}{q}\left(\frac{R_{iL}}{2}\, \frac{q\pi_L\, c_L}{R_1 c_1 + R_2 c_2} \right) \dot{n}_i \tag{2.45}$$

wenn wir zur Abkürzung setzen:

$$a_i = \frac{R_{iL}}{c_i} - \frac{R_{iL}}{2}\, \frac{R_1 + R_2}{R_1 c_1 + R_2 c_2}$$

Wenden wir darauf die Euler'sche Gleichung (2.28) an und setzen dabei $\pi_i = 0$, dann erhalten wir nur die triviale Lösung $\dot{n}_i = 0$. Die nichttrivialen Lösungen ergeben sich nach Anwendung der Routh'schen Transformation, indem wir die Variation der Routh'schen Funktion

$$f^*(t, \dot{n}_i) = f_i\ (t, \dot{n}_i) - \dot{n}_i \pi_i \tag{2.46}$$

untersuchen. Die Größe π_i können wir dabei als Scharparameter der gesuchten Extremalenschar auffassen. Jetzt folgt aus der Euler'schen Gleichung (2.28) die Stromgleichung

$$\dot{n}_i = +q\, \frac{\frac{R_{iL}}{2}\, \frac{q\pi_L\, c_L}{R_1 c_1 + R_2 c_2} + \pi_i q}{2\, a_i} \tag{2.47}$$

Den Scharparameter π_i müssen wir so bestimmen, daß für den Fall des Fehlens einer osmotischen Kopplung die geläufige Transportgleichung herauskommt. Wir wollen nun zeigen, daß dies dann der Fall ist, wenn wir setzen :

$$\pi_i q = -\,2\,(\mathrm{grad}\,\mu_i - (-1)^i\, F\,\mathrm{grad}\, U) \tag{2.48}$$

Gleichung (2.47) schreibt sich dann

$$\frac{\dot{n}_i}{q} = -\frac{1}{2a_i} \cdot \frac{R_{iL}c_L \cdot \operatorname{grad} \mu_L}{R_1c_1 + R_2c_2} - \frac{\operatorname{grad} \mu_i}{a_i} + (-1)^i \frac{F \operatorname{grad} U}{a_i} \tag{2.49}$$

Den Wert von grad U erhalten wir, wenn wir diese Ausdrücke in Gleichung (2.44) einsetzen, zu

$$F \operatorname{grad} U = -\frac{a_2 \operatorname{grad} \mu_1 - a_1 \operatorname{grad} \mu_2 + \frac{R_{1L}a_2 - R_{2L}a_1}{2(R_{1L}c_1 + R_{2L}c_2)} c_L \operatorname{grad} \mu_L}{a_1 + a_2} \tag{2.50}$$

Setzt man diesen Ausdruck schließlich in Gleichung (2.49) ein, so gelangt man zu der allgemeinen Stromformel

$$\frac{\dot{n}_i}{q} = J_i = -D \operatorname{grad} c_i \tag{2.51}$$

wobei zur Abkürzung

$$D = \frac{1}{a_1 - a_2}\left[-\frac{d\mu_1}{dc_1} + \frac{d\mu_2}{dc_2} - \frac{1}{2} \frac{R_{1L} - R_{2L}}{R_{1L}c_1 + R_{2L}c_2} \cdot c_L \frac{d\mu_L}{dc_1} \right] \tag{2.52}$$

gesetzt wurde. Mit der Näherung

$$\mu_i = R\,T \ln c_i \tag{2.53}$$

erhält man im speziellen Fall, daß $R_1 = R_2$ ist :

$$D = R\,T / R_{1L}\,, \tag{2.54}$$

also den geläufigen Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten.

2.6 Das vollständige Stromschema

In Gleichung (2.32) ersetzen wir die zyklischen Variablen $\dot{n}_i$ durch die Ausdrücke der Gleichung (2.51) und der Gleichung (2.52) und erhalten dann für den Osmosestrom

$$J_{Os} = -\frac{1}{2}\frac{1}{a_1+a_2}\frac{R_{1L}+R_{2L}}{c_1R_{1L}+c_2R_{2L}}c_L(\text{grad}\mu_1+\text{grad}\mu_2)-\frac{c_L^2}{c_1R_{1L}+c_2R_{2L}}\text{grad}\mu_L \quad (2.55)$$

Die letzte Formel hätten wir auch ebenso durch Superposition der Ströme gewinnen können (Lit. 11). Die letzte Gleichung liefert mit der ausgeschriebenen Gleichung (2.49) das vollständige Stromschema

$$J_i = -\frac{1}{a_1+a_2}(\text{grad}\mu_1+\text{grad}\mu_2)-\frac{1}{2}\frac{1}{a_1+a_2}\frac{R_{1L}+R_{2L}}{c_1R_{1L}+c_2R_{2L}}c_L\text{grad}\mu_L \quad (2.56)$$

$$J_L = -\frac{1}{2}\frac{1}{a_1+a_2}\frac{R_{1L}+R_{2L}}{R_{1L}c_1+R_{2L}c_2}c_L(\text{grad}\mu_1+\text{grad}\mu_2)-\frac{c_L^2}{c_1R_{1L}+c_2R_{2L}}\text{grad}\mu_L \quad (2.57)$$

In diesem Gleichungsschema, in dem die Ströme als Funktion der chemischen Potentiale ausgedrückt sind, erkennen wir nun, daß die von der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse geforderte Onsager-Bedingung (Lit. 20) hier erfüllt ist, denn der Koeffizient von $\text{grad}\mu_L$ der ersten Gleichung ist gleich dem von $(\text{grad}\mu_1 + \text{grad}\mu_2)$ der zweiten Zeile.

2.7 Das Donnangleichgewicht

Die in unserem Gleichungsschema 2.56 und 2.57 angegebenen Größen der chemischen Potentiale der Ionen und des Wassers beziehen sich grundsätzlich auf die Verhältnisse innerhalb der Membran, das heißt es sind dies Größen, die für uns nicht meßbar sind. Was wir aber tatsächlich messen können, sind die von außen an die Membran angelegten Konzentrationsdifferenzen. Die

Beziehung zwischen den Konzentrationen in der Membran und den Konzentrationen in der Außenlösung ergibt sich nun aus dem Donnangleichgewicht. Dieses Gleichgewicht können wir uns an einem sehr einfachen Beispiel klarmachen:

Wir haben zwei verschieden konzentrierte Elektrolytlösungen des gleichen Salzes, die durch eine Kationenaustauschermembran getrennt sind. Die Gegenionen (Kationen) liegen im Austauscher in hoher Konzentration vor und haben demzufolge das Bestreben, in die Elektrolytlösung zu diffundieren. Damit tritt eine Ladungstrennung zu beiden Seiten der Membran auf, oder was dasselbe bedeutet, schon die ersten unwägbaren Spuren der durchtretenden Kationen bauen eine regulierende Potentialschranke auf, die einen weiteren Durchtritt positiver Ionen trotz des Konzentrationsgefälles verhindert. Gleichzeitig diffundieren Gegenionen aus der Lösung in das Innere des Austauschers, wodurch die Ladung des Austauschers herabgesetzt und demzufolge einer entsprechenden Menge an Gegenionen Gelegenheit gegeben wird, aus dem Austauscher in die Lösung überzutreten. Die Coionen (Donnanionen) werden nun von dem geladenen Austauscher abgestoßen und können daher nur in Begleitung von ihre Ladung kompensierenden Gegenionen in den Austauscher eintreten. Die von den austretenden Kationen aufgebaute Potentialschranke steuert nun die Donnanionen in dem Sinne, daß sie wieder entgegen ihrem Diffusionsstreben in den Außenraum zurückgedrängt werden. Dieses Spiel geht so lange, bis bei einer ganz bestimmten Potentialdifferenz das elektrochemische Potential aller permeierenden Ionen innen und außen gleich groß geworden ist.

Durch diesen automatischen Regelmechanismus stellt sich also nach einiger Zeit ein Gleichgewicht ein mit einem ganz bestimmten Wert des osmotischen Druckes, des Membranpotentials und der Salzverteilung, das unter dem Namen Donnan-Gleichgewicht (Lit. 46) bekannt ist.

Im Gleichgewicht ist das elektrochemische Potential $\tilde{\mu}_i$ der Ionensorte i in den beiden Phasen I (Lösung) und II (Membranoberfläche) das gleiche

$$\tilde{\mu}_i^{I} = \tilde{\mu}_i^{II} \qquad \text{für i} = \begin{matrix}\text{Kation K}\\ \text{Anion A}\end{matrix} \qquad (2.58)$$

Das elektrochemische Potential $\tilde{\mu}_i$ unterscheidet sich vom chemischen Potential μ_i durch einen Term, der die Abhängigkeit vom elektrischen Potential der Phase (φ) zum Ausdruck bringt. Ferner gilt an der Grenzfläche der beiden Phasen die Bedingung

$$\tilde{\mu}^{I}_{K,A} = \tilde{\mu}^{II}_{A,K} \qquad (2.59)$$

In unserem Fall der Donnan-Osmose ist

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_K &= RT \ln c_K + F\varphi \\ \tilde{\mu}_A &= RT \ln c_A - F\varphi \end{aligned} \qquad (2.60)$$

Die Summation ergibt

$$\tilde{\mu}_{K,A} = \tilde{\mu}_K + \tilde{\mu}_A = RT \ln c_K c_A \quad \text{und damit}$$

$$\ln (c_K c_A)^{II} = \ln (c_K c_A)^{I} \quad \text{oder} \qquad (2.61)$$

$$\frac{c_K^{II}}{c_K^{I}} = \frac{c_A^{I}}{c_A^{II}} = \alpha \qquad (2.62)$$

Dabei wird -α- als das Donnanverhältnis bezeichnet.
Im Stromschema 2.56 und 2.57 sind die μ_i auf die chemischen Potentiale in der Membran (II) bezogen. Mit obiger Beziehung (2.61) erhalten wir aber

$$\begin{aligned} (\operatorname{grad}\mu_1 + \operatorname{grad}\mu_2)^{II} &= \operatorname{grad}(RT \ln c_1 c_2)^{II} = \\ &= \operatorname{grad}(RT \ln c_1 c_2)^{I} = \\ &= (\operatorname{grad}\mu_1 + \operatorname{grad}\mu_2)^{I} = \operatorname{grad}\mu^{I}_{1,2} \end{aligned} \qquad (2.63)$$

wobei $\mu^{I}_{1,2}$ das meßbare chemische Potential des neutralen Elektrolyten ist.

Mit Gleichung (2.63) können wir also obiges Stromschema mit Hilfe der jetzt meßbaren Größen in der Lösung I auswerten. Aus Gleichung (2.58) folgt ferner

$$RT \ln c_K^I + F\varphi^I = RT \ln c_K^{II} + F\varphi^{II} \quad \text{oder}$$

$$RT \ln \frac{c_K^{II}}{c_K^I} = F\Delta\varphi = F\,(\varphi^I - \varphi^{II}) \tag{2.64}$$

und analog für das Anion

$$RT \ln \frac{c_A^I}{c_A^{II}} = F\,(\varphi^I - \varphi^{II}) = F\Delta\varphi \tag{2.65}$$

Multiplizieren wir (2.64) mit p und (2.65) mit q und wählen letztere Größe so, daß

$p + q = 1$ ist,

so erhalten wir

$$F\Delta\varphi = p\,RT \ln \frac{c_K^{II}}{c_K^I} + q\,RT \ln \frac{c_A^I}{c_A^{II}} \quad . \tag{2.66}$$

Wegen Gleichung (2.62) folgt:

$$F\Delta\varphi = RT \ln \alpha \tag{2.67}$$

Bilden wir nun die Differenz der Gradienten der chemischen Potentiale, so können wir schreiben

$$(\operatorname{grad}\mu_1 - \operatorname{grad}\mu_2) = \operatorname{grad}\left(RT \ln \frac{c_1^{II}}{c_2^I}\right) \tag{2.68}$$

Mit der Beziehung

$$\frac{c_2^{I}}{c_2^{II}} \cdot \frac{c_1^{II}}{c_1^{I}} = \alpha^2 \text{ aus Gleichung (2.62) und}$$

der Bedingung $c_K^{I} = c_A^{I}$, ergibt sich aus Gleichung (2.68):

$$(\text{grad}\,\mu_1 - \text{grad}\,\mu_2)^{II} = 2\,RT\,\ln\alpha$$

Berücksichtigen wir noch Gleichung (2.67), so bekommen wir

$$(\text{grad}\,\mu_1 - \text{grad}\,\mu_2)^{II} = 2\,F\,\Delta\varphi \qquad (2.69)$$

Damit gelang es uns, die Differenz der Gradienten der chemischen Potentiale direkt durch das Donnanpotential auszudrücken.
Durch Kombination der Donnanbeziehung mit der Elektroneutralitätsbedingung

Donnan-Beziehung : $c_A^{II}\, c_K^{II} = c^{2^{I}}$ und der (2.70)

Elektroneutralitätsbedingung : $c_F^{II} + c_A^{II} = c_K^{II}$ (2.71)

erhält man die Konzentrationen der Kationen bzw. der Anionen im Austauscher zu

$$c_K^{II} = \sqrt{c^2 + \left(c_F^{II} / 2\right)^2} + c_F^{II} / 2 \qquad (2.72)$$

$$c_A^{II} = \sqrt{c^2 + \left(c_F^{II} / 2\right)^2} - c_F^{II} / 2 \qquad (2.73)$$

mit c_F als die Festionenkonzentration.

Damit kann man also die Differenz der uns unbekannten Gradienten der chemischen Potentiale wiederum zurückführen auf die bekannten chemischen Potentiale in der Elektrolytlösung.

2.8 Andere Form des Stromschemas

Bisher wurde in den ersten Jahren der Osmoseforschung die Onsager-Bedingung für das Gleichungsschema der Osmose blindlings vorausgesetzt; durch die Annahme aber, daß in der osmotischen Zelle Zwangskräfte auftreten, die von der Membran aufgenommen werden, geriet die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse in eine kritische Phase.

I. Gyarmati (Lit. 44) führt nun folgendes Theorem in seinem Kapitel über „Application of the Local Principle for Constraint Problems" an:

> „If homogeneous linear relationships exist between the fluxes as well as between the forces, the phenomenological coefficients are not uniquely fulfilled. However, it can be proved that the coefficients can always be chosen in such a manner that the reciprocal relations shall remain valid".

Der Beweis dieses Theorems ist sehr bedeutsam vom Gesichtspunkt der Anwendungen und wurde von de Groot und Mazur (Lit. 45) gegeben.

Nach diesem Theorem muß also das Gleichungsschema bei Auftreten von Zwangskräften nicht unbedingt Onsager-invariant sein. Dies erkennen wir, wenn wir den Strom J_1 und den Wasserstrom J_L als Funktion anderer treibenden Kräfte ausdrücken, z. B. durch das chemische Potential des Wassers sowie das elektrische Potential. Wir gehen dazu von Gleichung (2.49) auf Seite 28 aus und multiplizieren diese mit $(a_1 - a_2)$; nun bilden wir die Differenz, wobei noch beachtet wird, daß $J_1 = J_2$ ist:

$$J_1(a_1-a_2) = -(R_1-R_2)\,\frac{c_L}{2\sum R_{iL}c_i}\,\mathrm{grad}\mu_L-(\mathrm{grad}\mu_1-\mathrm{grad}\mu_2)-2F\,\mathrm{grad}\,U \qquad (2.74)$$

Diesen Ausdruck (2.74) spezialisieren wir aufgrund von $\mathrm{grad}\mu_L = 0$ und setzten ihn in die mit (a_1-a_2) multiplizierte Gleichung (2.40) auf Seite 25 ein und bekommen dann

$$(a_1-a_2)J_L = -\frac{c_L}{\sum R_{iL}c_i}(R_1+R_2)F\,\mathrm{grad}\,U - \frac{c_L}{2\sum R_{iL}c_i}(R_1+R_2)(\mathrm{grad}\,\mu_1-\mathrm{grad}\,\mu_2) - \\ - \frac{c_L^2\,(a_1-a_2)}{\sum R_{iL}\,c_i}\,\mathrm{grad}\,\mu_L \qquad (2.75)$$

Berücksichtigen wir noch die Gleichung (2.69) auf Seite 33, so kommen wir zum neuen ($(U+\Delta\varphi) - \mu_L$)-Schema:

$$J_1 = -\frac{2\,F}{a_1-a_2}\mathrm{grad}\,(U+\Delta\varphi) - \frac{(R_1-R_2)}{a_1-a_2}\,\frac{c_L}{2\sum R_{iL}c_i}\,\mathrm{grad}\,\mu_L \qquad (2.76)$$

$$J_L = -\frac{(R_1+R_2)}{a_1-a_2}\,\mathrm{grad}\,(U+\Delta\varphi) - \frac{c_L^2}{R_{iL}\,c_i}\,\mathrm{grad}\,\mu_L \qquad (2.77)$$

Wir erkennen nun, daß dieses Gleichungsschema (2.76 und 2.77) nicht der Onsagerbedingung genügt, wie es in der Literatur immer wieder ohne Bedenken und blindlings angenommen wird. Damit wird auch eine Auswertung der Stromschemen, die von anderen Autoren mittels der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse gemacht wurde, sinnlos, da die von ihnen willkürlich aufgestellten Stromschemen gar nicht existent sind, d. h. die fast immer vorausgesetzte Onsagerbedingung einfach nicht erfüllt ist. Unser Schema (2.76 und 2.77) bildet nun die Grundlage der elektro-kinetischen Transporteffekte.

3 VERSUCHE

3.1 Aufbau und Durchführung

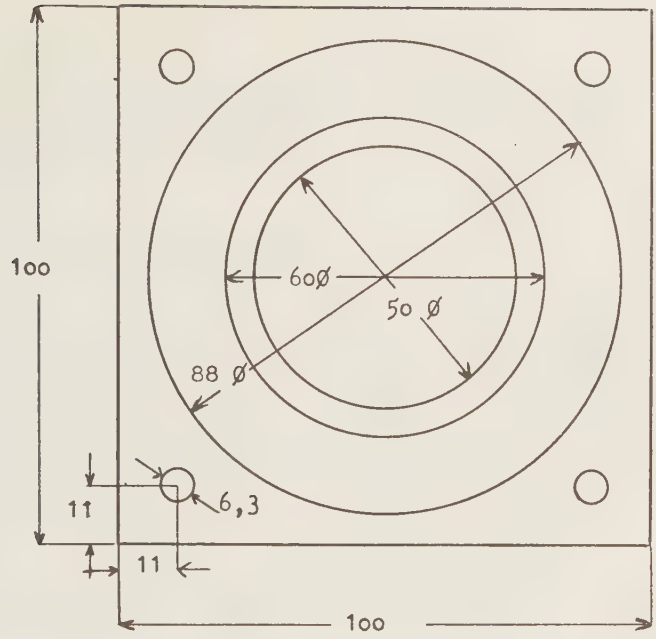
3.1.1 Die Zelle

Für unsere Messungen des Ionen- und Wassertransportes benützten wir eine Apparatur aus Plexiglas (siehe Abb. 2 und 3 auf den folgenden Seiten). Die beiden identischen, zylindrischen Zellhälften wurden aus Plexiglasvollstücken herausgedreht. Da die linke Zellhälfte einem Druck von über 1 atü ausgesetzt wurde, mußte darauf geachtet werden, daß keine Lösung bei den Zu- oder Ableitungsröhrchen herausfließen konnte. Das erreichten wir dadurch, daß über die Glasröhrchen genau passende Gummischlauchstücke gestülpt wurden. Mittels Schrauben M 18x1,5 wurden dann die Zuleitungen dicht gemacht. Durch den Druck der Schraube auf den Gummi preßte sich der Schlauch an das Glasröhrchen und somit an die Wand der Zelle.

Mittels einer Quecksilbersäule konnte der Druck in der linken Zellhälfte von O atm auf über 1,O atm variiert werden. Durch Heben und Senken des Quecksilbergefäßes konnte der Druck kontinuierlich verändert werden.

Die verwendete Kationenaustauschermembran wurde zwischen die beiden Zellhälften geklemmt, die mit vier langen Schrauben fest aneinander gepreßt werden konnten. Zur Abdichtung der beiden Zellhälften dienten zwei weiche, runde Silikonkautschukringe mit dem entsprechenden Durchmesser. Zur mechanischen Unterstützung der Membran, um also Durchbiegungen und somit Erzeugung von Rissen in derselben zu vermeiden, wurde eine Glasfritte 1G1 zwischen die beiden Zellhälften geklemmt. Unter normalen Umständen ist nämlich die mechanische Stabilität der Membran nicht so groß, um einem Druck von einer Atmosphäre standzuhalten.

Die Zelle wurde waagrecht gelegt, damit die Membran nicht einem zusätzlichen hydrostatischen Druck ausgesetzt ist. Auch erwies sich diese Anordnung beim Experimentieren als besser, denn so konnte der gesamte Inhalt einer Zellhälfte bequem und ohne Reste entnommen werden. Dies war in diesen Versuchen doch recht



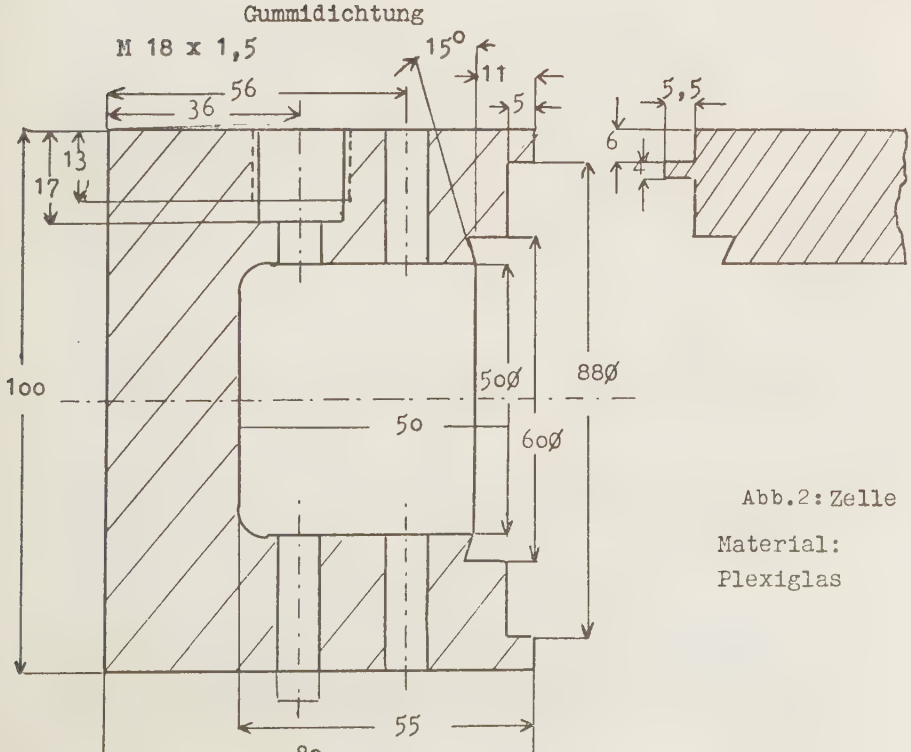
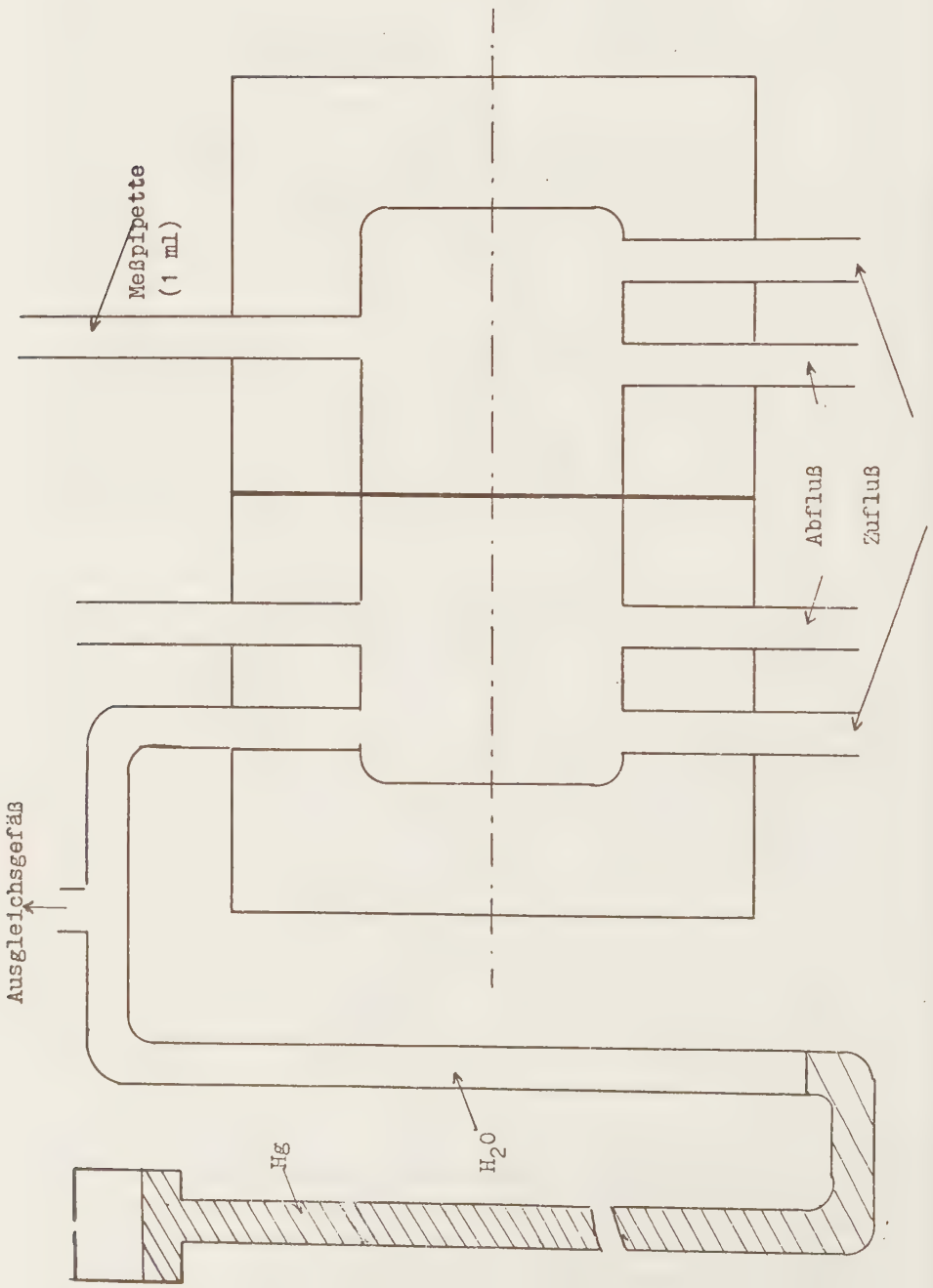


Abb.2: Zelle

Material:
Plexiglas

Abb.3: Zellenanordnung (schematisch)



wesentlich.
Der Wasserstrom wurde mit Hilfe einer mit Skaleneinteilung versehenen Meßkapillare gemessen.

3.1.2 Die Kationenaustauschermembran

Als Ionenaustauschermembran wird eine Folie bezeichnet, die aus Ionenaustauscherharz hergestellt ist und eine elektrochemische Affinität zeigt, die darin besteht, daß der genannte Film, wenn er sich in einer Elektrolytlösung befindet, selektiv lediglich Ionen eines Ladungsvorzeichens passieren läßt. Für die Ionenaustauscher sind folgende drei Faktoren maßgebend:

1. der Grundkörper, der zum Aufbau des Gerüstes oder der Matrix verwendet wurde
2. Brückenbildner zur Quervernetzung und damit zum Unlöslichmachen
3. Art und Zahl der sogenannten Ankergruppen.

Sie sind also chemisch gesehen unlösliche und begrenzt quellfähige Polyelektrolyte (Lit. 9) und werden ihrer Zusammensetzung nach in homogene, d. h. Membranen, die nur aus dem Ionenaustauscherharz bestehen und in heterogene Membranen eingeteilt, die aus dem Austauschermaterial und einem inerten Bindematerial bestehen, das der Membran größere mechanische Festigkeit geben soll (Lit. 10).

Ihrer Funktion nach gibt es bei den Ionenaustauschertypen Kationenaustauscher, Anionenaustauscher und amphotere Ionenaustauscher.

Für unsere Versuche wurde eine Kationenaustauschermembran der Firma Bayer, Leverkusen, die mit einem inerten Stützgewebe verstärkt war, verwandt. Diese Membran ist ein Kondensationsprodukt von Phenolsulfonsäure und Formaldehyd.

Wegen ihrer guten mechanischen Eigenschaften konnten wir mit einer Membran arbeiten, die einen Durchmesser von mehr als

50 mm hatte, während bei früheren Messungen homogene Kationenaustauschermembranen mit einem Durchmesser von nur 10 mm (Lit. 5) bis ca. 20 mm (Lit. 6) gebraucht werden konnten.

Die Dicke der von uns verwandten Membran betrug 0,30 mm, wobei noch zu bemerken ist, daß sie in Kontakt mit den verschiedenen Salzlösungen stets den gleichen Wert besaß, d.h. innerhalb der Fehlergrenzen war keine axiale Änderung je nach Ionensorte zu beobachten.

Die einzelnen Daten der verwandten Membran waren im einzelnen:

Beladungswert der Membran:	BLW =	1,04 mval pro Membran
Fläche der Membran	q =	19,64 cm^2
Dicke der Membran	d =	0,03 cm
Volumen der Membran	V =	0,589 cm^3
Beladungswert / cm^3	X =	1,72 10^{-3} val / cm^3
Kationenraumladung	FX =	0,166 10^3 A s cm^{-3}

Wassergehalt der Membran:

in H^+ - Form	22,8 mol H_2O / pro val Ion
in Li^+ - Form	16,4 mol H_2O / " " "
in K^+ - Form	10,3 mol H_2O / " " "
in Na^+ - Form	13,0 mol H_2O / " " "

Festionenkonzentration c_F = 0,79 - 1,75 10^{-3} mol Ion/cm^3 H_2O

Diese letzten Daten sind aus der Arbeit von D. Fiederer (Lit.16) entnommen worden. Aus dieser Arbeit ist ferner der Wassergehalt einer gemischt geladenen Membran zu entnehmen (Abb. 4a und 4b auf Seite 43, 44). Unter einer gemischt geladenen Membran verstehen wir eine Membran, in der zwei verschiedene Kationen, z. B. Na^+ und K^+ in genau definierter Zusammensetzung an den freien Valenzen der Matrix gebunden sind.

3.1.3 Die Lösungen

Der Wasser- und Ionentransport wurde an den Systemen LiCl, KCl, NaCl und HCl gemessen. Dabei wurde der Konzentrationsunter-

schied der beiden Lösungen in der linken und rechten Zellhälfte von 0,3 n, auf 0,6 n, 1,1 n, 1,6 n, 2,1 n, 2,6 n variiert. Die Salzlösungen hatten eine Temperatur von 20° C, die Zelle selbst wurde jedoch nicht eigens thermostatiert. Vor jedem Versuch mit einer frischen Lösung wurde die Membran mehrmals umgeladen und zuletzt mit dem jeweiligen Kation der betreffenden Salzlösung beladen. Nach dem Einfüllen der Lösungen in die beiden Zellhälften wartet man ab, bis das System eine konstante Temperatur erreicht hat, und legt dann eine bestimmte Druckdifferenz p zwischen den Außenlösungen an. Sodann wurde die Diffusion gemessen.

Die Messung des Ionentransportes dauerte 45 min und begann sofort mit Anlegen des Druckes, der Wassertransport wurde erst 15 min nach Beginn des Versuches gemessen und dauerte dann 45 min.

Die jeweiligen Wasseraktivitäten $\left(a_w = \frac{p}{p_o}\right.$ mit p_o = Partialdruck d. H_2O bei 25° C$\left.\right)$ hängen bei jeder Ionensorte von der Konzentration ab. Die in der Tabelle 1 (Seite 41) und in der Abb. 5 (Seite 45) aufgeführten Werte sind den Tabellen von Landolt-Börnstein (Lit. 12) entnommen.

Tabelle 1

Konzentr.	$-10^5 \lg a_w$ HCl	LiCl	NaCl	KCl
0,1	148	147,8	146,8	145,3
0,2	296	293,3	289,8	286,7
0,5	762	747	719,3	706,9
1,0	1628	1579	1457	1405
1,6	2890	2750	2381	2280
2,1	4020	3840	3145	2940
2,6	5280	5000	4083	3000
3,0	6324	6194	4858	4397

Aus der Abbildung 5 (Seite 45) kann man für ein bestimmtes Salz jede beliebige Konzentration bei einem bestimmten, vorgegebenen Wert der Wasseraktivität a_w ablesen.

3.1.4 Quantitative Bestimmung der Ionen

Die H^+-Ionenkonzentration wurde titrimetrisch mittels eines p_H-Meters, Type 112 der Firma Pusl, München, bestimmt. Titriert wurde mit einer eingestellten 0,1 n NaOH-Lösung (Faktor f = 1,000) auf den Wert des zur Herstellung der Lösung benützten destillierten Wassers, der zwischen p_H = 6,5 und p_H = 7,7 schwankte.

Die Menge der Kaliumionen wurde mit Kalignost bestimmt. Kalignost mit der Summenformel $Na\left[B(C_6H_5)_4\right]$ ist das Natriumsalz der Tetraphenylborwasserstoffsäure (Lit. 7). Da das Natriumsalz dieser Säure sehr leicht, das Kaliumsalz dagegen extrem schwer löslich ist, eignet sich Kalignost gut für den qualitativen Nachweis und quantitative Bestimmung von Kalium. Die Niederschläge des Kaliumsalzes sind sehr grobkörnig und können daher sehr gut für die gravimetrische Bestimmung verwendet werden. Durch den Umrechnungsfaktor von

$$K : K\left[B(C_6H_5)_4\right] = 0{,}1091$$

ist auch die Bestimmung kleinster Kaliummengen möglich. Die zur Kaliumbestimmung verwandte Kalignostlösung war 0,6 %. Etwa vorhandene Na^+- oder Li^+-Ionen stören die Fällung nicht, dagegen aber Ammoniumionen. Diese werden vorher mit Titriplex III-Lösung maskiert, ein Überschuß wird abgedampft, und die Fällung kann leicht durchgeführt werden. Genauere Angaben über die Fällungsbedingungen sind in der Beilage der Firma Merck zu Kalignost (Lit. 7) enthalten.

Die Chloridionen wurden mit einer eingestellten $AgNO_3$-Lösung nach Mohr (Lit. 8) bestimmt. Zu der neutralen Chloridlösung gibt man 1 ml einer 5 %igen K_2CrO_4-Lösung und titriert langsam mit der $AgNo_3$-Lösung bis zum eben erkennbaren Auftreten einer rotbraunen Färbung. Da sich aber Ag_2CrO_4 in schwachen Säuren löst, muß die zu bestimmende Flüssigkeit neutral oder schwach alkalisch (p_H -Wert zwischen 7 und 10) reagieren, was durch Versetzung der saueren Lösung mit Na H CO_3 erreicht wurde.

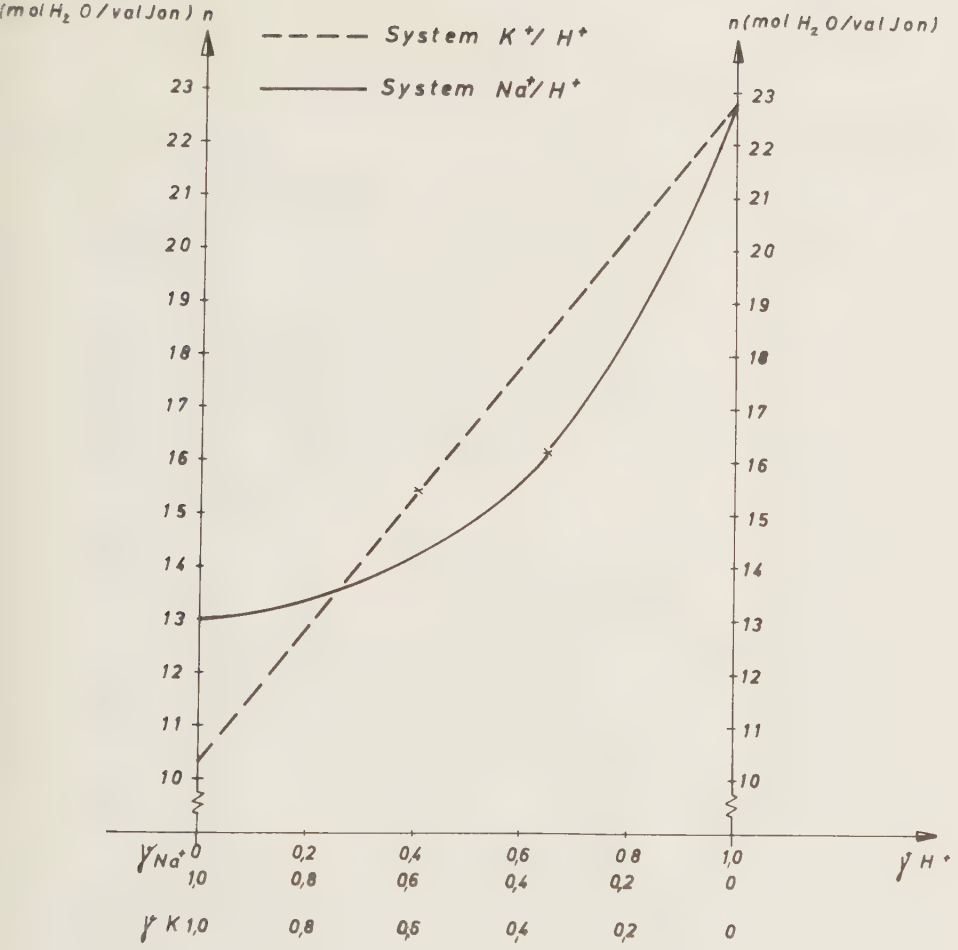


Abb. 4a:

Wassergehalt einer gemischt geladenen Membran in den Systemen: K^+/H^+; Na^+/H^+

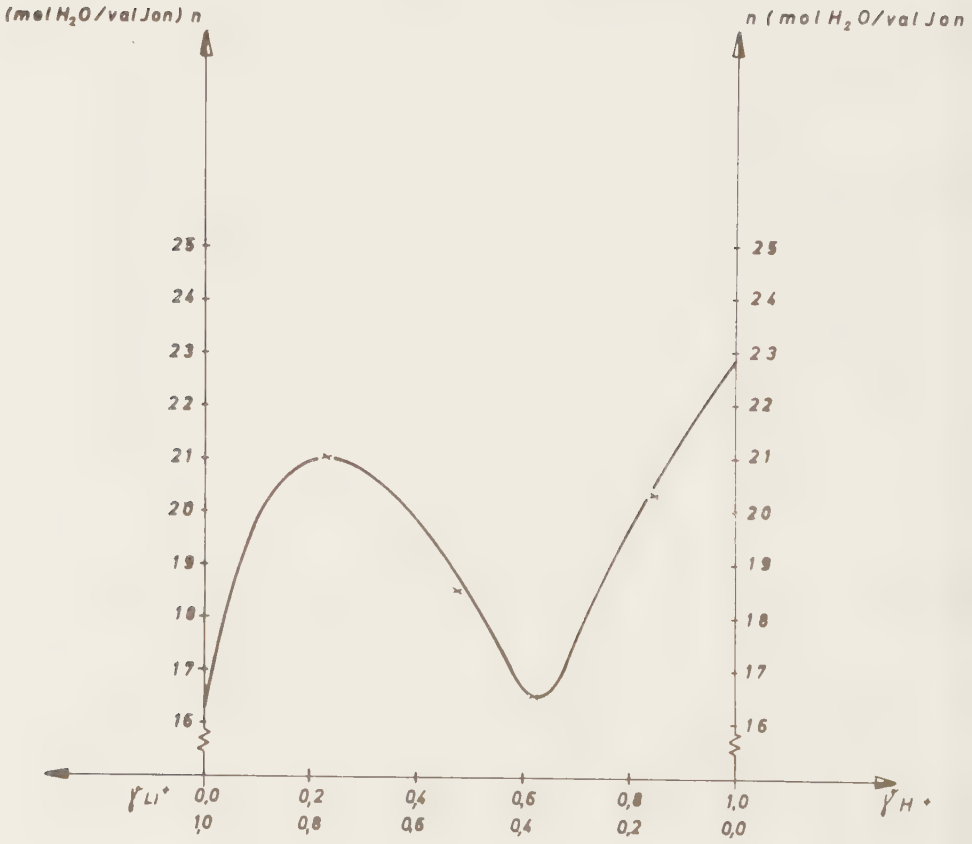


Abb. 4b:
Wassergehalt einer gemischt geladenen Membran im System Li^+/H^+

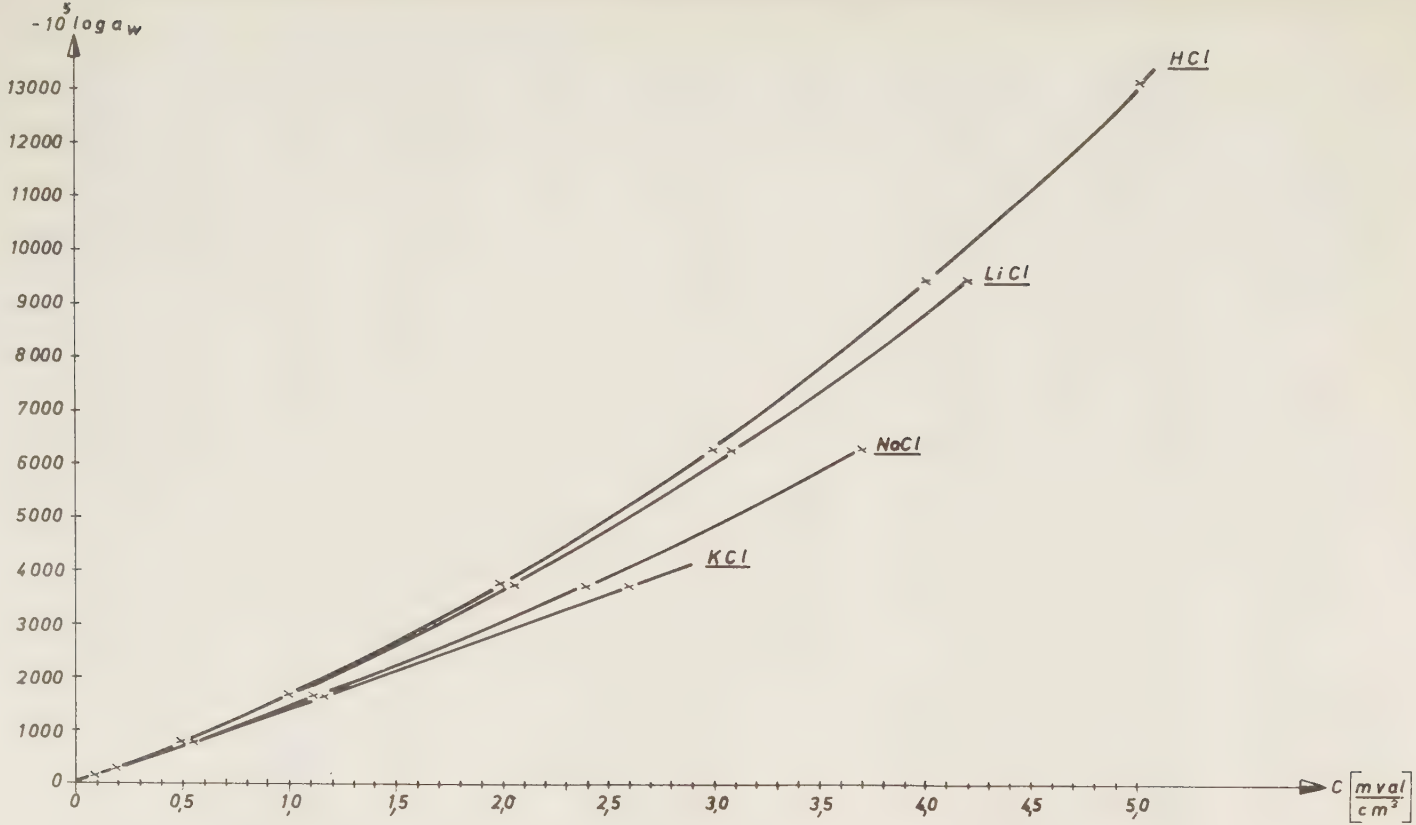


Abb. 5:

Wasseraktivität als Funktion der Konzentration bei: HCl - LiCl - NaCl - KCl

3.2 Ergebnisse

3.2.1 Der Wasserstrom

Die Versuchsanordnung ist ähnlich der in einer sogenannten Pfeffer'schen Zelle, nur ist die Austauschermembran sowohl für das Lösungsmittel als auch für den gelösten Stoff durchlässig. Bei unseren Versuchen wurde in die rechte Zellhälfte eine verdünnte Lösung mit einer immer konstant gehaltenen Konzentration von 0,1 n des jeweiligen Systems eingefüllt; in die linke Zellkammer wurden durch eine Kationenaustauschermembran getrennt Lösungen der 4 Systeme NaCl/NaCl, HCl/HCl, LiCl/LiCl, KCl/KCl mit jeweils variierten Konzentrationen wie 0,4 n, 0,6 n, 1,1 n, 1,6 n, 2,1 n und 2,6 n eingefüllt.

3.2.1.1 Die Permeation der Membran

Zunächst wurde der Wasserstrom durch die Membran bei ungleicher Konzentration in den beiden Zellhälften aber jeweils gleicher Ionensorte als Funktion des auf die Membran wirkenden Gegendruckes gemessen (Tabellen 2, 3, 4, 5).

Dazu wurde der Druck auf die linke Zellhälfte stufenweise von 0,0 atü bis 0,8 atü variiert (Spalte 2).

Die Zeit für die Messung von J_L betrug stets 30 min, wobei mit der Messung des Wasserstromes erst 15 min nach Einfüllen der Lösungen und nach Anlegen des jeweiligen Druckes begonnen wurde.

In Spalte 3 ist die Anzahl ml Wasser, die durch die Membran hindurchdiffundierte und in Spalte 4 die entsprechenden Ströme eingetragen.

Auf Seite 29 fanden wir für den Wasserstrom folgende Formel:

$$J_L = - \frac{(R_{1L} + R_{2L})}{2(a_1 + a_2)\sum R_{iL} c_i} c_L (\mathrm{grad}\mu_1 + \mathrm{grad}\mu_2) - \frac{c_L^2}{\sum R_{iL} c_i} \mathrm{grad}\,\mu_L \qquad (3.1)$$

oder anders geschrieben

$$J_L = -\frac{(R_{1L}+R_{2L})\ c_L}{2(a_1+a_2)\sum R_{iL}c_i}\ \frac{2R\ T}{c_i}\ \frac{dc_i}{dx} + \frac{2c_L\ RT}{\sum R_{iL}c_i}\ \frac{dc_i}{dx} - \frac{c_L}{\sum R_{iL}\ c_i}\ \text{grad}\ p \qquad (3.2)$$

Dabei wurde auf Gleichung (3.1) folgende Beziehung angewandt (Gibbs-Duhem):

$$\sum c_i\ \text{grad}\ \mu_i = 0 \text{ für } i = 1,2,L \qquad (3.3)$$

außerdem wurde dabei berücksichtigt, daß sich das chemische Potential des Wassers ausdrücken läßt zu

$$\mu_L = \mu_L^o + v_L \Delta p \quad . \qquad (3.4)$$

Gleichung (3.2) zusammengefaßt ergibt:

$$J_L = \left[-\frac{(R_{1L}+R_{2L})}{2(a_1+a_2)}\ \frac{c_L}{\sum R_{iL}c_i \cdot c_i} + \frac{c_L}{\sum R_{iL}c_i} \right] 2RT\frac{dc_i}{dx} - \frac{c_L}{\sum R_{iL}c_i}\ \text{grad}\ p \qquad (3.5)$$

Leiten wir diese letzte Gleichung nach grad p ab, so erhalten wir

$$\frac{dJ_L}{d\ \text{grad}\ p} = -\frac{c_L}{\sum R_{iL}c_i} = \frac{D_H}{v_L} \qquad (3.6)$$

unter der Berücksichtigung, daß $c_L\ v_L \approx 1$ ist.

Dabei ist D_H die hydrodynamische Permeabilität.

Aus Gleichung (3.6) folgt somit:

$$D_H = -\frac{1}{\sum R_{iL}c_i} = -\frac{1}{R_L\ c_L} \qquad (3.7)$$

mit $R_L = \sum R_{iL}\ c_i / c_L$ als der Gesamtreibungswiderstand aller Ionensorten (z. B. K^+ und Cl^--Ionen).

Aus Gleichung (3.7) ergibt sich dann für den Reibungswider-

stand R_L

$$R_L = \frac{v_L}{D_H} \tag{3.8}$$

In den Spalten 5 und 6 der Tabellen 2, 3, 4, 5 sind die Werte für die mittlere hydrodynamische Permeabilität $\bar{D}_H$ sowie für den mittleren Reibungskoeffizienten $\bar{R}_L$ aufgeführt.

Die Abbildungen 9, 10, 11 und 12 zeigen deutlich die Linearität des Wasserstromes J_L vom außen angelegten Gegendruck p, wie es auch nach obiger Gleichung (3.5) verlangt wird. Dabei ist aber noch zu beachten, daß die Steigungen dieser einzelnen Geraden (die Konzentrationsdifferenz Δc wird dabei als Parameter aufgefaßt) nicht ganz konstant ist, wie es aus dem Koeffizienten von grad p in GL. (3.5) folgen würde. Dies rührt daher, daß wir bei unseren Versuchen nicht im Differentiellen, sondern im Integralen arbeiten, was aber nicht im Widerspruch zu unserer Theorie steht.

In den Abbildungen 13, 14, 15 und 16 sind die Mittelwerte von $\bar{D}_H$ in Abhängigkeit von der Konzentrationsdifferenz Δc dargestellt. Auch hier erkennt man, daß $\bar{D}_H$ keine Konstante ist. Dies steht wiederum mit dem oben erwähnten im Einklang.

Die Abbildungen 17, 18, 19 und 20 zeigen schließlich den mittleren Reibungswiderstand $\bar{R}_L$ als Funktion der Konzentrationsunterschiede; auch hier rührt die Abweichung von der Linearität vom Arbeiten im Integralen her.

Setzt man in Gleichung (3.5) grad p = 0 (dem entsprechen in den Figuren 9, 10, 11 und 12 die J_L-Werte auf der Ordinatenachse mit $\Delta p = 0$), so erhalten wir die in den Abbildungen a, b, c und d dargestellten funktionellen Zusammenhänge. Der Klammerausdruck in Gl. (3.5) stellt nun die Steigungen der Geraden in den Abbildungen 9a, 10a, 11a und 12a dar. Bilden wir nun den Differentialkoeffizient $dJ_L/d\,\mathrm{grad}\, c_i$, so bekommen wir folgenden Ausdruck, der äquivalent der Steigung ist:

$$\frac{dJ_L}{d\ \text{grad}\ c_i} = \left[- \frac{R_1 + R_2}{2(a_1+a_2)} \frac{c_L}{\sum R_{iL} c_i\ c_i} + \frac{c_L}{\sum R_{iL} c_i} \right] 2\ R\ T \qquad (3.9)$$

Aus den Diagrammen 9a, 10a, 11a und 12a erkennt man, daß bei kleinen Konzentrationsdifferenzen die Linearität der Funktion $J_L = f\ (\Delta c)$ nicht mehr gegeben ist. Dies hat seine Ursache darin, daß bei diesen geringen Konzentrationsdifferenzen Filmdiffusion und nicht mehr Partikeldiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

3.2.1.1.1 Fehlerbetrachtung

Für die Größen $\bar{D}_H$ bzw. $\bar{R}_L$ ergibt sich nach Gleichung (3.6) auf Seite 47 ein relativer Fehler zu

$$\frac{\Delta \bar{D}_H}{D_H} = \frac{\Delta J_L}{J_L} + \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta p}{p} \qquad (3.10)$$

Der Wasserstrom wurde mittels einer 1 ml-Meßpipette gemessen, die in Teilstrichen zu 0,010 ml geeicht war. Da die Abstände der einzelnen Teilstriche groß waren, konnte man leicht auf $\pm$ 0,002 ml ablesen. Damit ergibt sich ein mittlerer relativer Fehler des Wasserstromes von 3 %. Alle diese Werte wurden sorgfältig mehrmals gemessen und dann gemittelt.

Die Membrandicke wurde mit einer Mikrometerschraube gemessen, deren Genauigkeit $\pm$ 0,0002 cm war. Damit kann man einen Fehler von ungefähr 1 % angeben.

Der Druck wurde mittels eines Quecksilbergefäßes erzeugt, das in der Höhe verstellbar war. Da stets die gleichen Höhen gemessen wurden und der untere Meniskus immer konstant gehalten wurde, ist der Fehler, wenn man die Werte untereinander vergleicht, gleich null. Absolut gesehen kann man bei einem mittleren Druck von 380 mm Hg-Säule eine Abweichung von 10 mm annehmen, was einem Fehler von 3 % entspricht.
Der absolute Fehler ist, um die Werte mit der Literatur vergleichen zu können, mit ungefähr 7 % anzugeben.

Tabelle 2

Wasserstrom als Funktion des Druckes System NaCl

Δc	p	J_L	$J_L\ 10^7$	$\bar{D}_H\ 10^7$	$\bar{R}_L\ 10^{-7}$
$\frac{mval}{cm^3}$	atü	$cm^3 H_2O$	$\frac{mol}{cm^2 sec}$	$\frac{cm^5}{VAsec^2}$	$\frac{VAsec^2}{mol\ cm^2}$
0,3	0,0	0,026	0,410		
	0,2	0,019	0,299		
	0,4	0,013	0,204	2,99	6,02
	0,6	0,005	0,079		
	0,8	-	-		
0,5	0,0	0,046	0,724		
	0,2	0,039	0,614		
	0,4	0,032	0,504	2,94	6,12
	0,6	0,025	0,394		
	0,8	0,019	0,299		
1,0	0,0	0,076	1,197		
	0,2	0,070	1,102		
	0,4	0,062	0,976	2,89	6,23
	0,6	0,055	0,866		
	0,8	0,049	0,772		
1,5	0,0	0,099	1,559		
	0,2	0,092	1,449		
	0,4	0,085	1,339	2,81	6,40
	0,6	0,078	1,228		
	0,8	0,071	1,118		
2,0	0,0	0,128	2,016		
	0,2	0,120	1,889		
	0,4	0,113	1,779	2,91	6,19
	0,6	0,107	1,685		
	0,8	0,101	1,590		
2,5	0,0	0,172	2,708		
	0,2	0,165	2,598		
	0,4	0,158	2,488	2,97	6,06
	0,6	0,150	2,362		
	0,8	0,143	2,252		

Tabelle 3

Wasserstrom als Funktion des Druckes System KCl

Δc	p	J_L	$J_L 10^7$	$\bar{D}_H 10^7$	$\bar{R}_L 10^{-7}$
$\frac{mval}{cm^3}$	atü	$cm^3 H_2O$	$\frac{mol}{cm^2 sec}$	$\frac{cm^5}{VA sec^2}$	$\frac{VA sec^2}{mol cm^2}$
0,3	0,0	0,053	0,835		
	0,2	0,045	0,710		
	0,4	0,036	0,566	3,64	4,95
	0,6	0,027	0,425		
	0,8	0,019	0,299		
0,5	0,0	0,076	1,197		
	0,2	0,068	1,071		
	0,4	0,059	0,929	3,56	5,06
	0,6	0,050	0,787		
	0,8	0,042	0,661		
1,0	0,0	0,105	1,653		
	0,2	0,097	1,527		
	0,4	0,089	1,402	3,49	5,16
	0,6	0,082	1,291		
	0,8	0,074	1,165		
1,5	0,0	0,135	2,126		
	0,2	0,127	2,000		
	0,4	0,119	1,874	3,49	5,16
	0,6	0,112	1,764		
	0,8	0,104	1,638		
2,0	0,0	0,156	2,475		
	0,2	0,149	2,346		
	0,4	0,142	2,236	3,62	4,97
	0,6	0,135	2,126		
	0,8	0,129	2,031		
2,5	0,0	0,233	3,669		
	0,2	0,225	3,543		
	0,4	0,215	3,386	3,75	4,80
	0,6	0,205	3,228		
	0,8	0,198	3,118		

Tabelle 4

Wasserstrom als Funktion des Druckes System LiCl

Δc $\frac{mval}{cm^3}$	p atü	J_L $cm^3\ H_2O$	$J_L\ 10^7$ $\frac{mol}{cm^2\ sec}$	$\bar{D}_H\ 10^7$ $\frac{cm^5}{VA\ sec^2}$	$\bar{R}_L\ 10^{-7}$ $\frac{VA\ sec^2}{mol\ cm^2}$
0,3	0,0	0,044	0,693		
	0,2	0,039	0,614		
	0,4	0,034	0,535	2,00	9,00
	0,6	0,029	0,457		
	0,8	0,025	0,394		
0,5	0,0	0,055	0,866		
	0,2	0,050	0,787		
	0,4	0,046	0,724	1,94	9,27
	0,6	0,041	0,645		
	0,8	0,036	0,567		
1,0	0,0	0,075	1,181		
	0,2	0,070	1,102		
	0,4	0,066	1,039	1,93	9,33
	0,6	0,061	0,961		
	0,8	0,057	0,898		
1,5	0,0	0,093	1,465		
	0,2	0,088	1,386		
	0,4	0,083	1,307	2,02	8,91
	0,6	0,078	1,228		
	0,8	0,073	1,149		
2,0	0,0	0,141	2,220		
	0,2	0,136	2,142		
	0,4	0,131	2,063	2,36	7,63
	0,6	0,126	1,984		
	0,8	0,120	1,890		
2,5	0,0	0,183	2,882		
	0,2	0,177	2,788		
	0,4	0,172	2,709	2,31	7,79
	0,6	0,167	2,630		
	0,8	0,162	2,591		

Tabelle 5

Wasserstrom als Funktion des Druckes System HCl

Δc	p	J_L	$J_L\ 10^7$	$\bar{D}_H\ 10^7$	$\bar{R}_L\ 10^{-7}$
$\frac{mval}{cm^3}$	atü	$cm^3\ H_2O$	$\frac{mol}{cm^2 \cdot sec}$	$\frac{cm^5}{VA\ sec^2}$	$\frac{VA\ sec^2}{mol\ cm^2}$
0,3	0,0	0,101	1,590		
	0,2	0,088	1,386		
	0,4	0,077	1,212	5,13	3,51
	0,6	0,066	1,031		
	0,8	0,053	0,835		
0,5	0,0	0,124	1,952		
	0,2	0,118	1,858		
	0,4	0,106	1,669	5,05	3,56
	0,6	0,093	1,465		
	0,8	0,083	1,307		
1,0	0,0	0,180	2,834		
	0,2	0,169	2,661		
	0,4	0,157	2,472	4,94	3,64
	0,6	0,147	2,315		
	0,8	0,138	2,173		
1,5	0,0	0,219	3,449		
	0,2	0,208	3,275		
	0,4	0,197	3,102	4,92	3,66
	0,6	0,188	2,960		
	0,8	0,176	2,771		
2,0	0,0	0,264	4,157		
	0,2	0,251	3,953		
	0,4	0,241	3,794	5,06	3,56
	0,6	0,229	3,606		
	0,8	0,217	3,417		
2,5	0,0	0,322	5,071		
	0,2	0,311	4,897		
	0,4	0,299	4,708	5,26	3,42
	0,6	0,289	4,551		
	0,8	0,275	4,330		

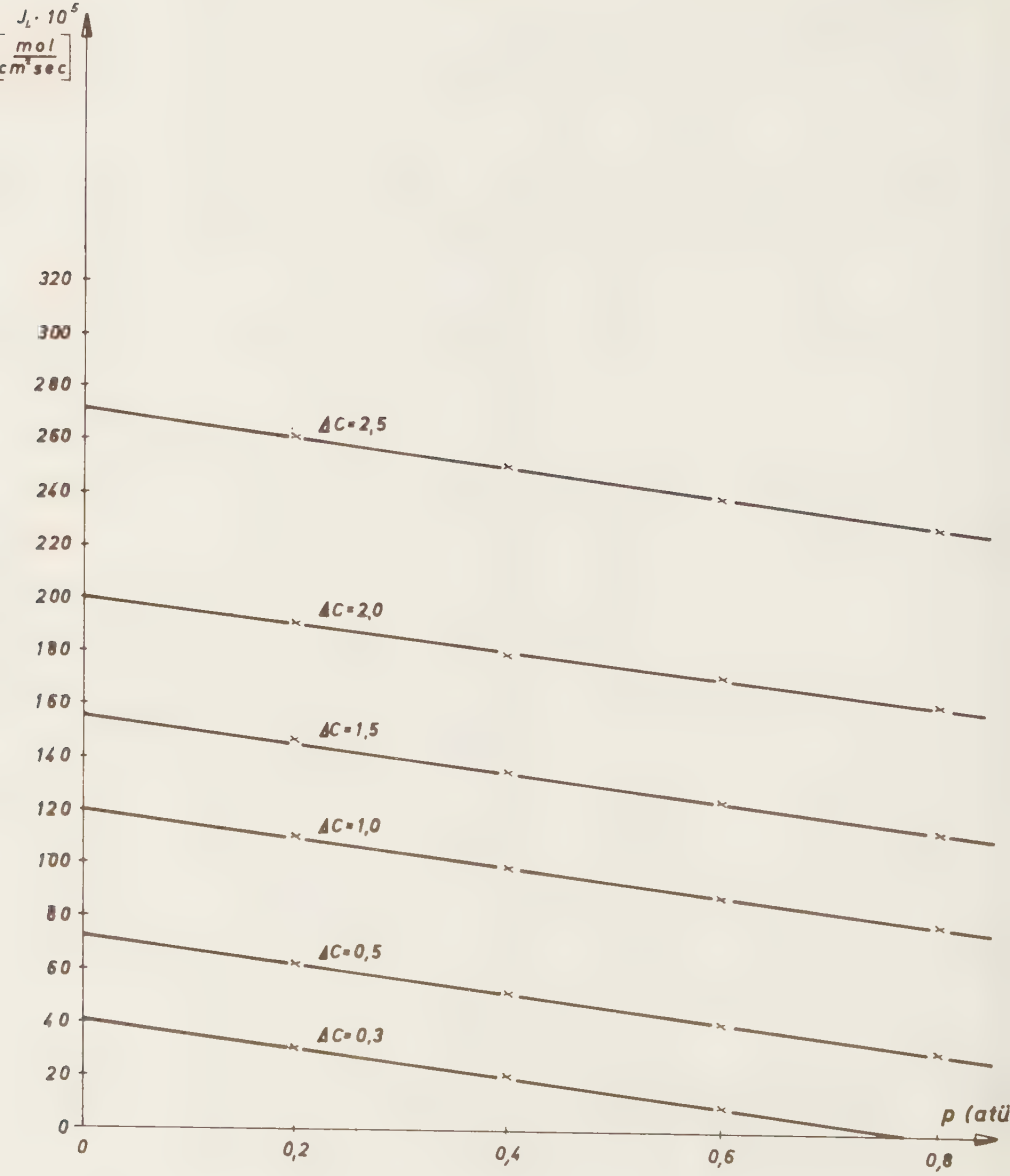


Abb. 9 :

Wasserstrom als Funktion des Druckes im System Na Cl/ Na Cl

Parameter: Konzentrationsdifferenz

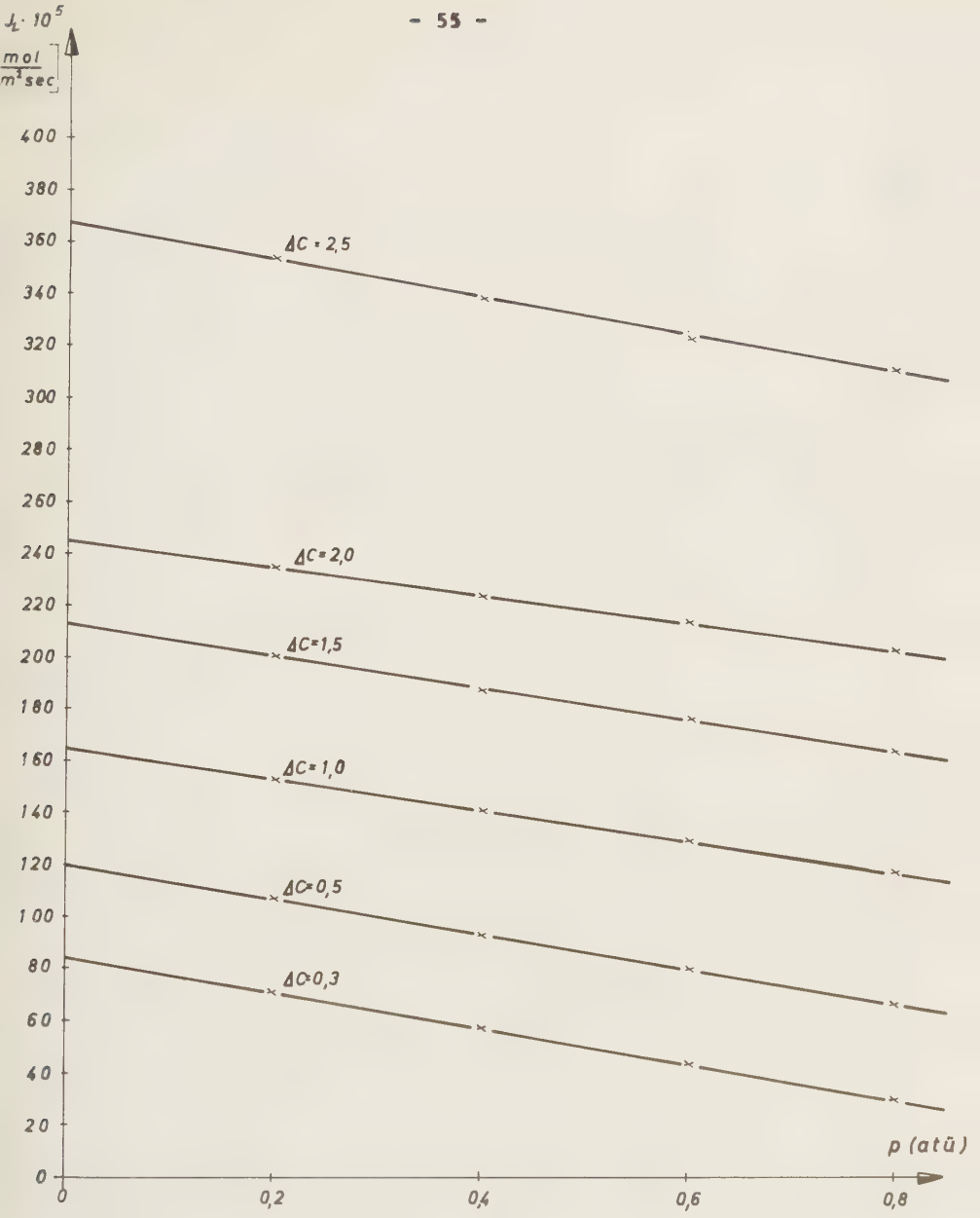


Abb. 10:

Wasserstrom als Funktion des Druckes im System KCl / KCl

Parameter : Konzentrationsdifferenz

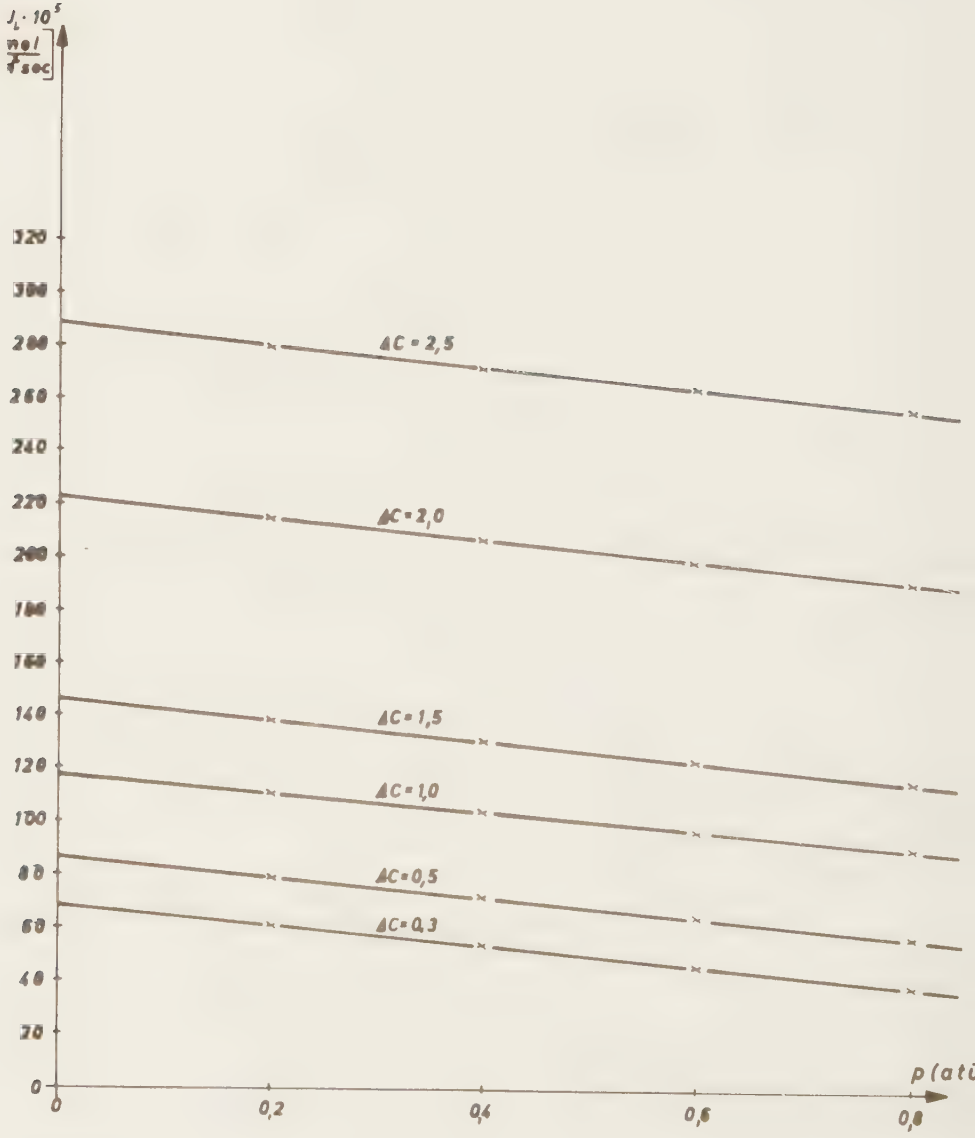


Abb. 11:

Wasserstrom als Funktion des Druckes im System LiCl/LiCl

Parameter: Konzentrationsdifferenz

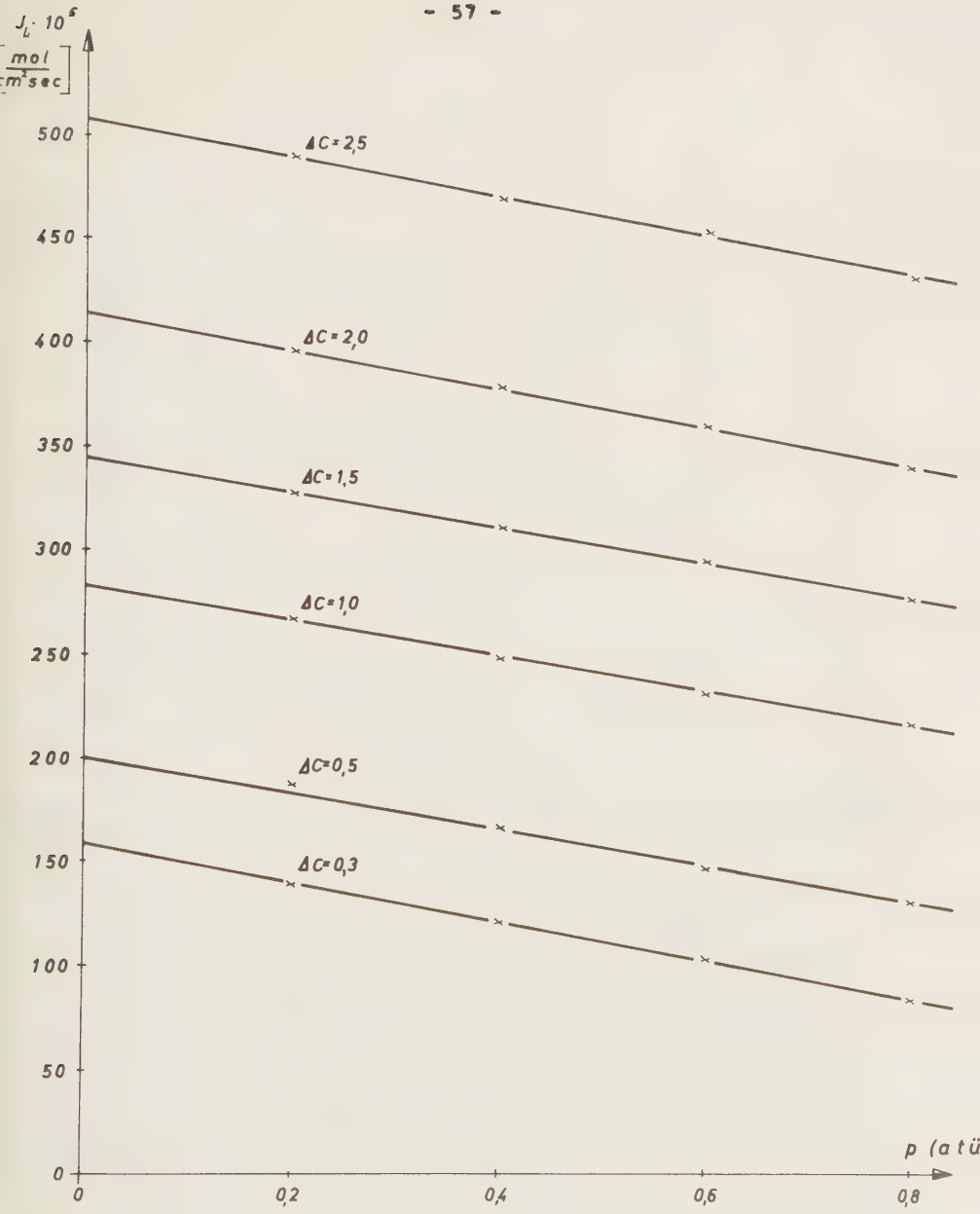


Abb. 12:

Wasserstrom als Funktion des Druckes im System HCl / HCl

Parameter: Konzentrationsdifferenz

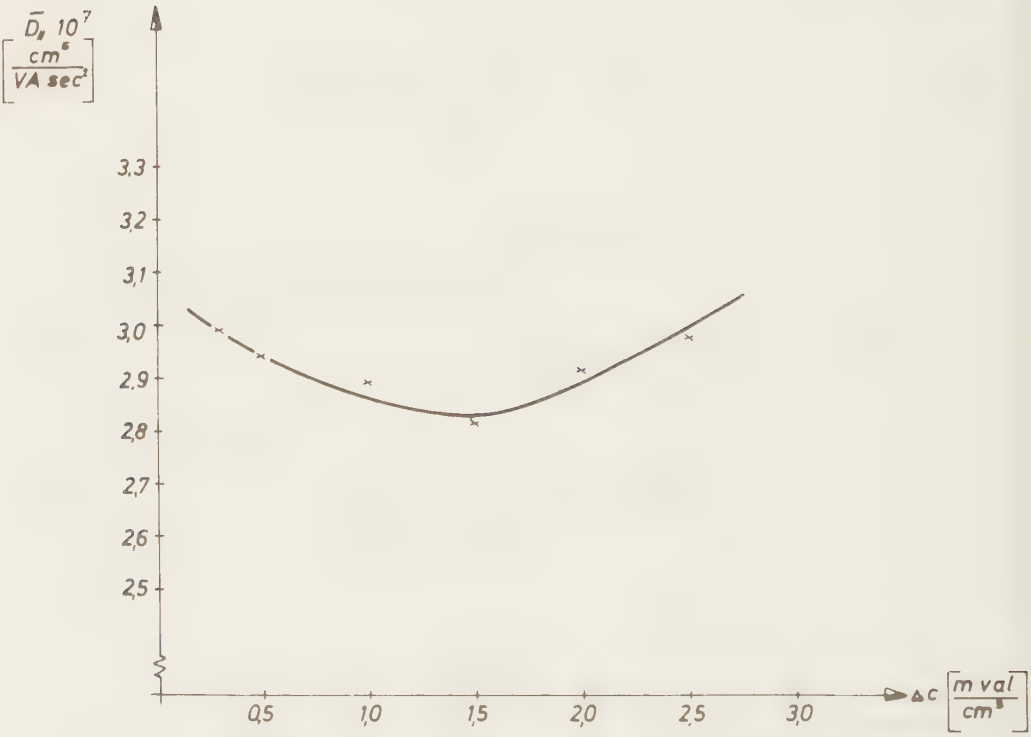


Abb. 13: Permeation als Funktion der Konzentrationsdifferenz

System: NaCl / Na Cl

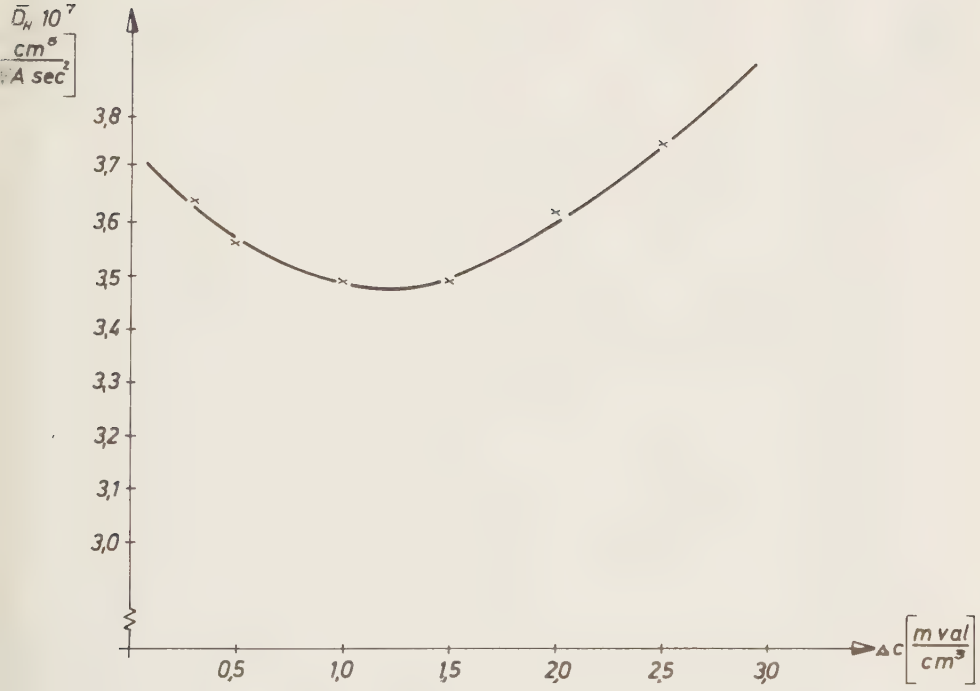


Abb. 14: Permeation als Funktion der Konzentrationsdifferenz
System: KCl/KCl

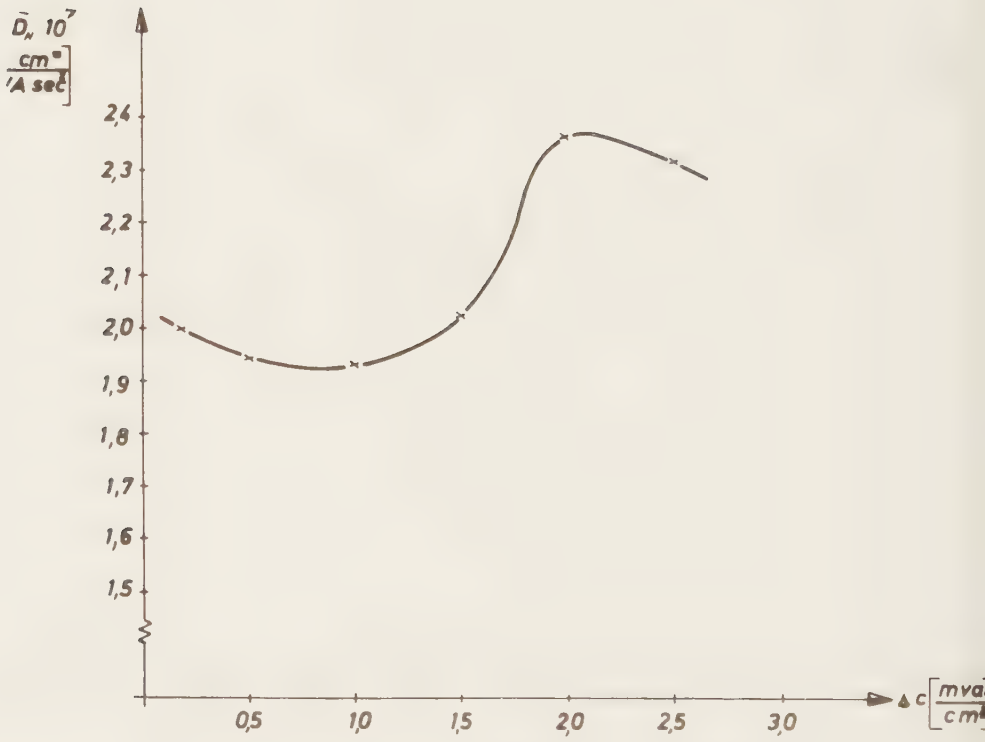


Abb. 15: Permeation als Funktion der Konzentrationsdifferenz
System: Li Cl/ Li Cl

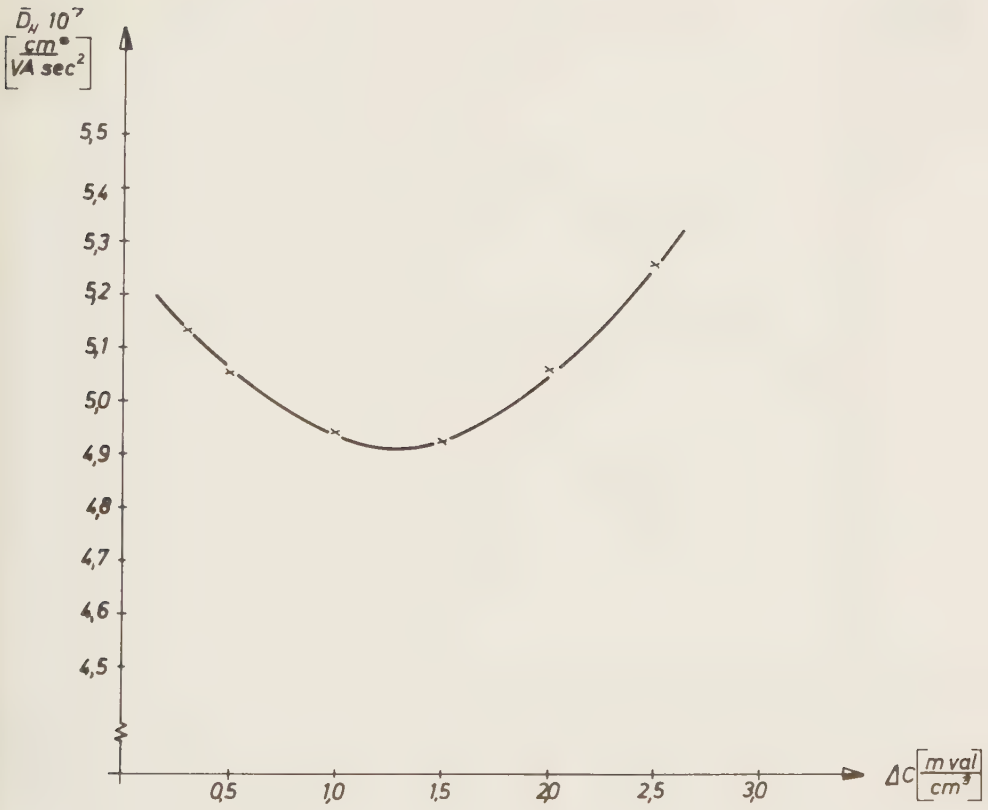


Abb. 16: Permeation als Funktion der Konzentrationsdifferenz
System: HCl/HCl

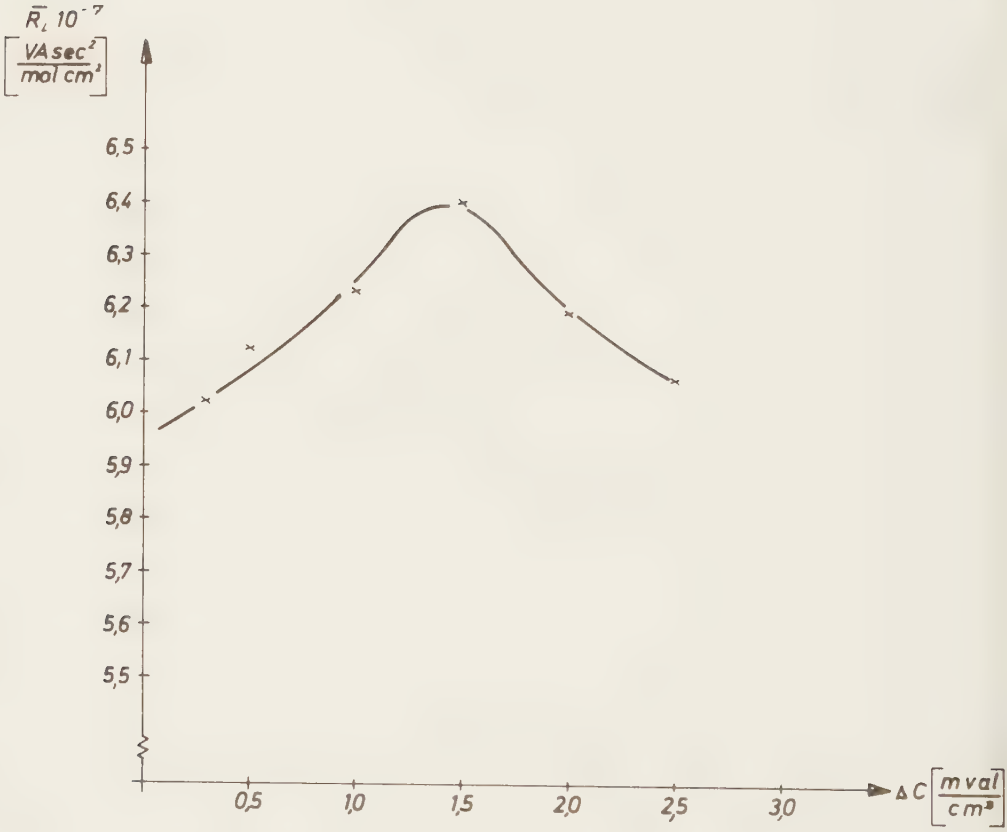


Abb. 17: Reibungskoeffizient als Funktion der Konzentrationsdifferenz

System: NaCl / NaCl

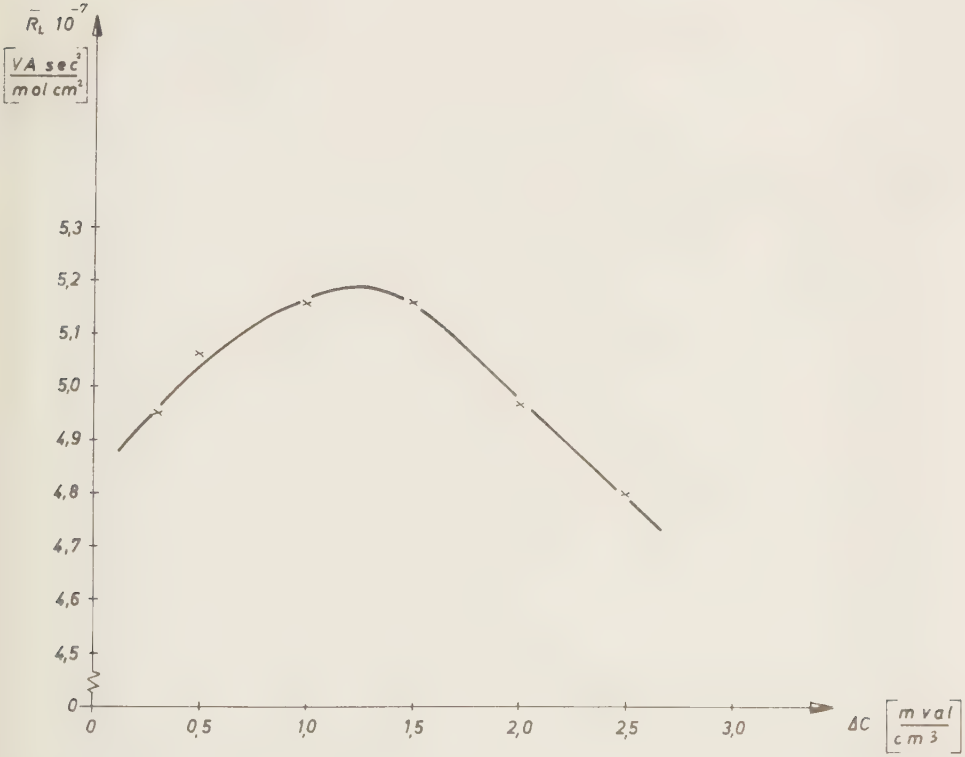


Abb. 18:

Reibungskoeffizient als Funktion der Konzentrationsdifferenz

System: KCl/KCl

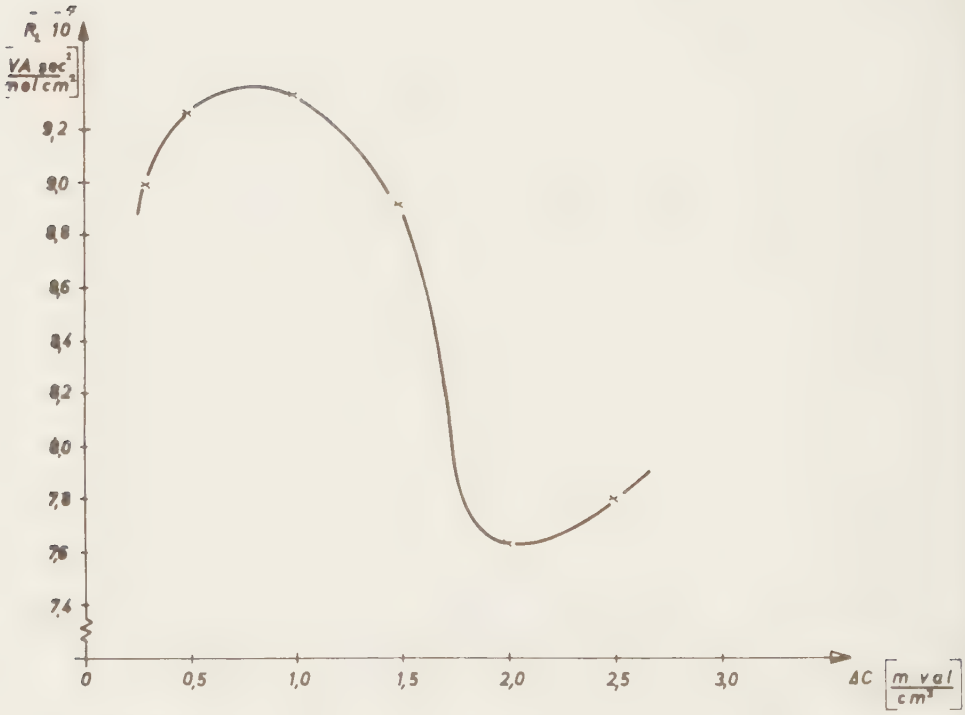


Abb. 19:

Reibungskoeffizient als Funktion der Konzentrationsdifferenz

System: Li Cl / Li Cl

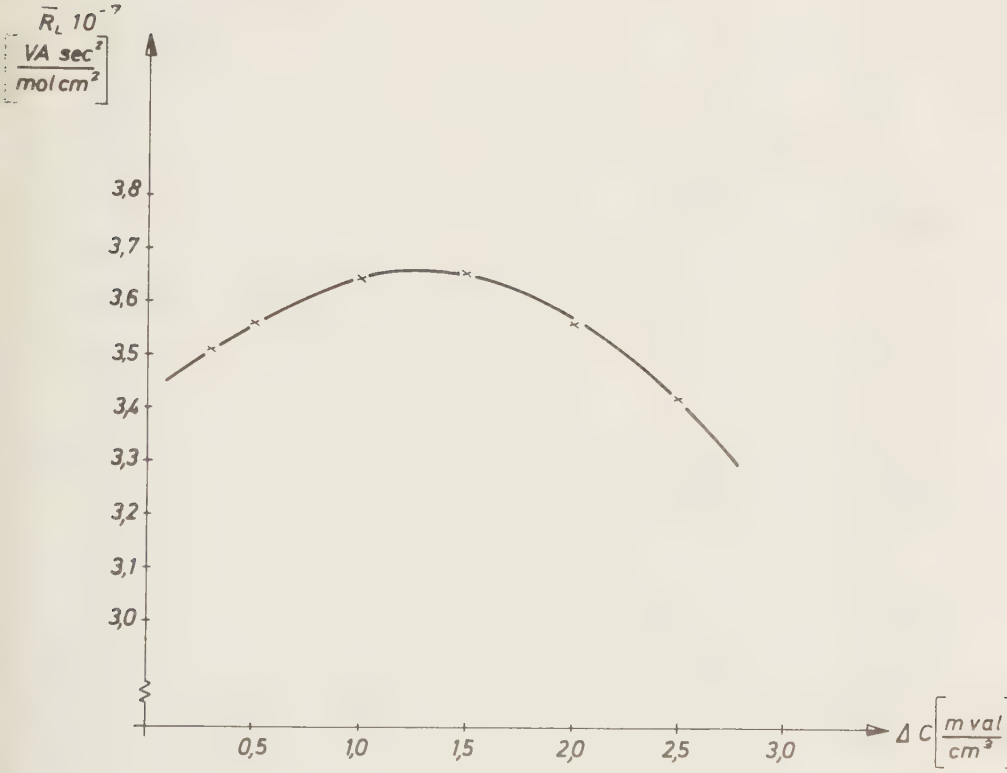


Abb. 20: Reibungskoeffizient als Funktion der Konzentrationsdifferenz

System: HCl/HCl

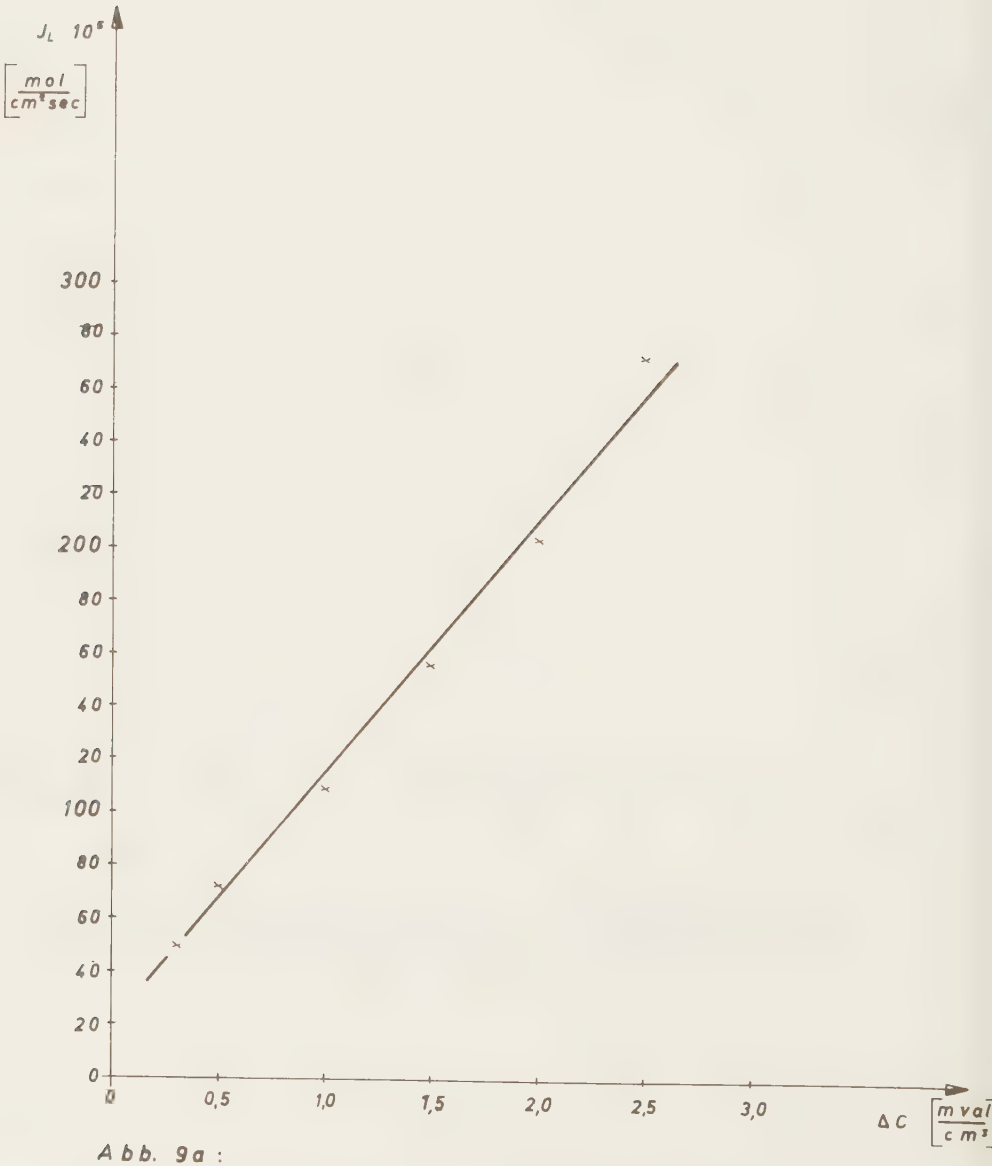


Abb. 9a :

Wasserstrom als Funktion der Konzentrationsdifferenz

System : NaCl / NaCl

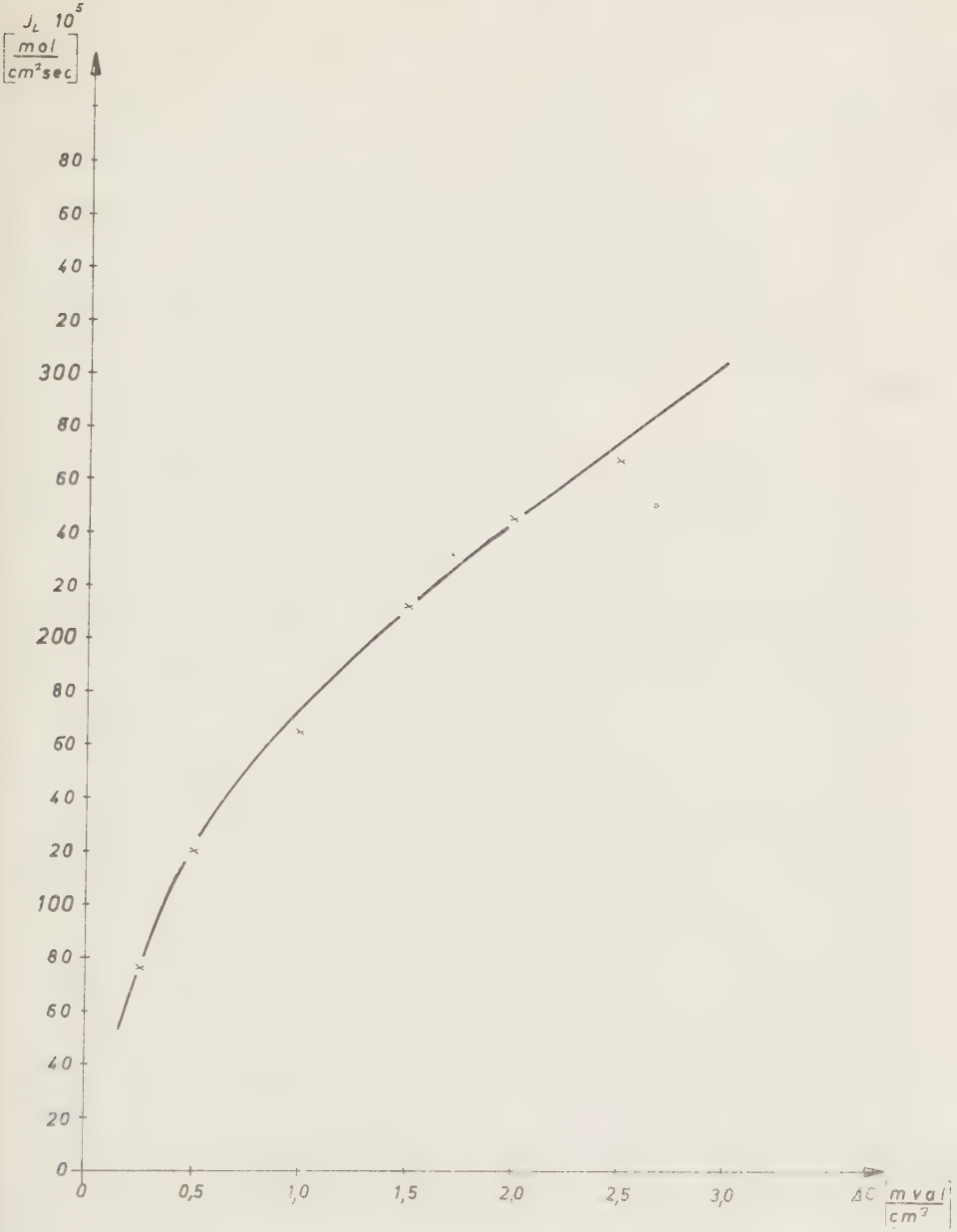


Abb. 10a:

Wasserstrom als Funktion der Konzentrationsdifferenz

System: KCl / KCl

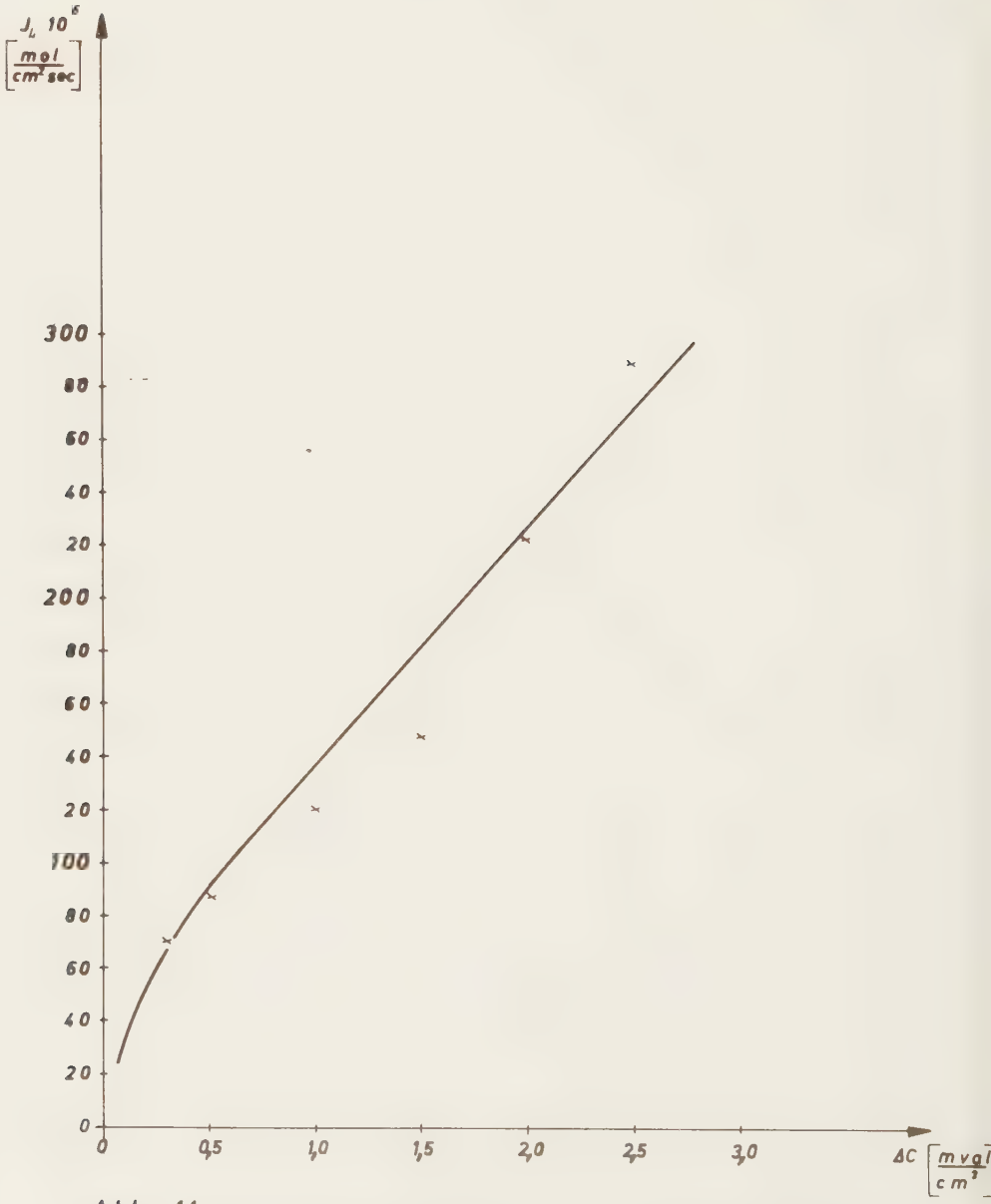


Abb. 11a:

Wasserstrom als Funktion der Konzentrationsdifferenz

System: $LiCl / LiCl$

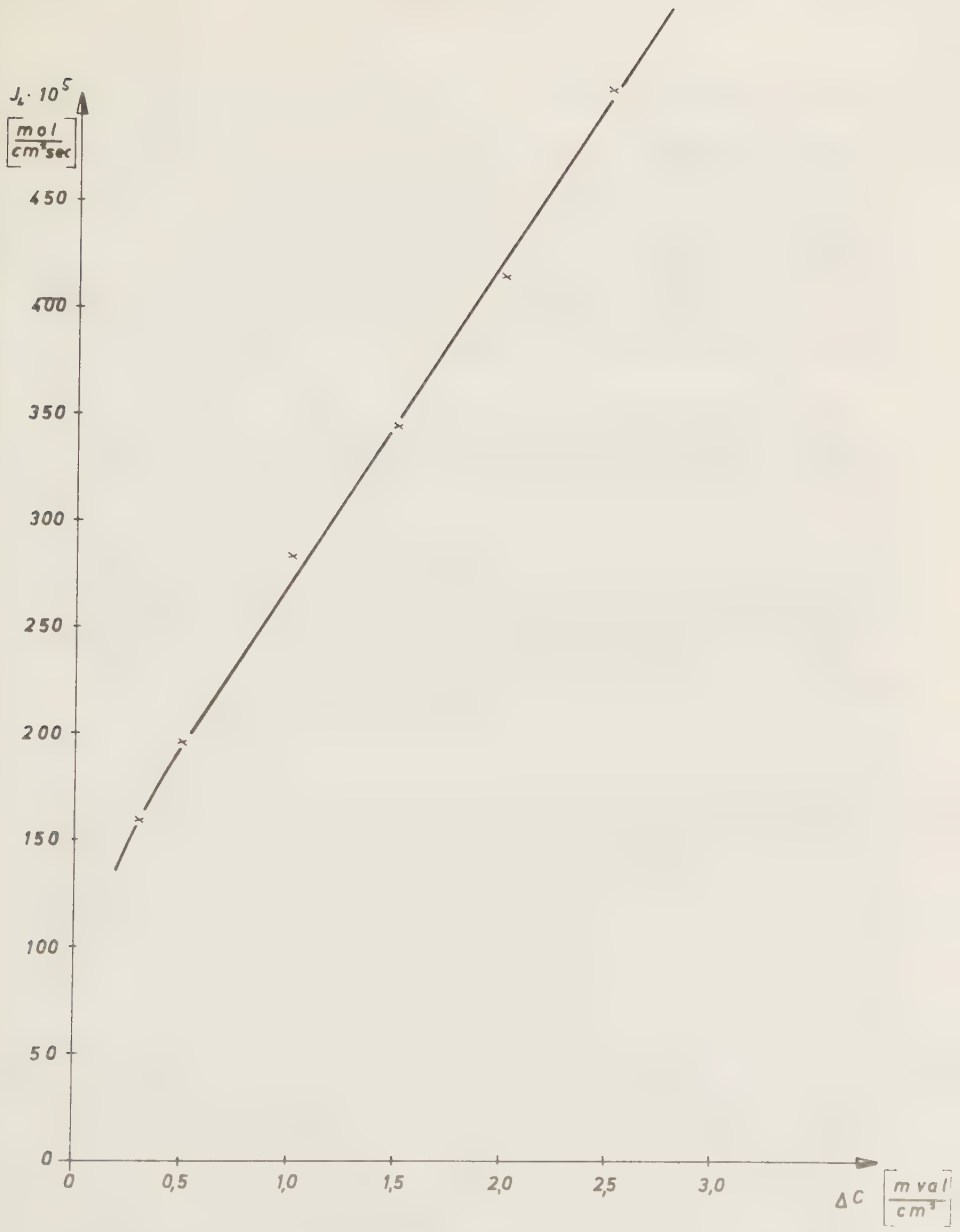


Abb. 12a:

Wasserstrom als Funktion der Konzentrationsdifferenz

System: HCl / HCl

3.2.1.2 Die Kompensation

Nachdem im vorigen Versuch der Wasserstrom als Funktion des Druckes bei verschiedenen Konzentrationsdifferenzen gemessen wurde, interessiert es nun, den Kompensationsdruck p_k zu bestimmen, bei dem der Osmosestrom J_L verschwindet.
Wenden wir diese Bedingung auf die Gleichung (3.5) auf Seite 47 an, so erhalten wir für den Kompensationsdruck p_k folgende Bedingungsgleichung

$$\frac{c_L}{\sum R_{iL}\, c_i} \operatorname{grad} p_k = \left[- \frac{(R_{1L} + R_{2L})}{2(a_1+a_2)\sum R_{iL}\, c_i} \frac{c_L}{c_i} + \frac{c_L}{\sum R_{iL} c_i} \right] 2RT \frac{dc_i}{dx} \qquad (3.11)$$

In erster Näherung kann man den ersten Summanden des obigen Klammerausdruckes, da er klein gegen den zweiten ist, vernachlässigen; damit folgt für Gleichung (3.11) folgender Ausdruck:

$$p_k = 2\,R\,T\,c \qquad (3.12)$$

Diese Gleichung (3.12) steht augenscheinlich in engem Zusammenhang mit dem idealen Gasgesetz. Diese Gesetzmäßigkeit führte van't Hoff 1886 bei der Diskussion des osmotischen Druckes ein, wobei er lediglich den Gasdruck p durch den osmotischen Druck $-\Pi-$ ersetzte. Der Faktor 2 in Gleichung (3.12) rührt daher, daß bei unseren Transporterscheinungen sowohl das Ion 1 (Kation) als auch das Ion 2 (Anion) beteiligt sind.

Da unsere Kationenaustauschermembran nur Drucke von ca. 1 atm. aushalten konnte, war es uns nur im System NaCl/NACl, und zwar bei einer Konzentrationsdifferenz von 0,3 mval/cm^3 möglich, den Kompensationsdruck zu messen. Er betrug dabei 0,75 atü. Bei allen höheren Konzentrationsunterschieden und bei den weiteren Systemen wie KCl/KCl, LiCl/LiCl, HCl/HCl war dieser Kompensationsdruck nicht mehr experimentell zu bestimmen. Da wir jedoch eine lineare Abnahme des Wasserstromes J_L^{Os} mit steigendem Gegendruck festgestellt haben (siehe Abbildungen 9,

10, 11, 12), konnten wir durch Extrapolation den gewünschten Kompensationsdruck p_k erhalten.

Die Abbildungen 21, 22, 23 und 24 zeigen die Extrapolation des Wasserstromes.

In den Tabellen 6, 7, 8 und 9 sind die einzelnen Werte der dazugehörenden Kompensationsdrucke und die dementsprechenden Konzentrationsunterschiede zusammengestellt.

Die Abbildung 25 zeigt den Kompensationsdruck p_k als Funktion der Konzentrationsunterschiede bei den Systemen NaCl/NaCl, KCl/KCl, LiCl/LiCl und HCl/HCl. Darin sieht man, daß der Kompensationsdruck eine von der Linearität abweichende Funktion der Konzentrationsdifferenz Δc ist. Wir erkennen also nun, daß Gleichung (3.12), in der p_k eine lineare Funktion der Konzentrationsdifferenz Δc ist, nur eine ungenaue erste Näherung der Formel (3.11) darstellt. Das tatsächliche Verhalten wird erst bei Berücksichtigung des ersten Summanden des Klammerausdruckes der Gleichung (3.11) wiedergegeben.

In den Tabellen 10, 11, 12 und 13 sind die p_k^*-Werte einer rein semipermeablen Membran als Funktion der jeweiligen Konzentrationsdifferenz eingetragen. Diese p_k^*-Werte errechnen sich aus der Formel

$$p_k^* = \frac{R\,T}{v_L} \; (\ln a' - \ln a'') \qquad (3.13)$$

wobei bedeutet:

a'' = Wasseraktivität der beiderseits an die Membran angrenzenden Lösungen

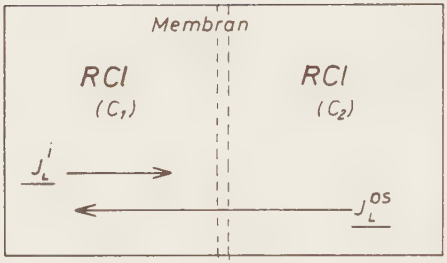
Ein Vergleich nun der Tabellen 6, 7, 8 und 9 mit den Tabellen 10, 11, 12 und 13 zeigt uns, daß der gemessene Kompensationsdruck für Kationenaustauschermembranen um ein Beträchtliches geringer ist als für semipermeable Membranen es zu erwarten wäre.

Dies wird verständlich, wenn man folgende Abbildung 26 betrachtet:

Abb. 26:

$c_1 > c_2$

R ≡ Kation



Wäre die Membran semipermeabel, d.h. nur für das Lösungsmittel durchlässig, so hätten wir den reinen Osmosestrom J_L^{Os} und wir müßten dann den Kompensationsdruck p_k^* anlegen, um diesen Strom zum Verschwinden zu bringen. Da aber die Kationenaustauschermembran sowohl für das Lösungsmittel als auch für die Ionen des gelösten Stoffes durchlässig ist, fließt ein zusätzlicher Wasserstrom J_L^i, hervorgerufen durch die Wassermitführung der Ionen, in engegengesetzter Richtung zu J_J^{Os}. Dieser Wasserstrom J_L^i schwächt nun durch Superposition der Kräfte den Osmosestrom, und der Kompensationsdruck p_k wird somit erniedrigt, was auch im Experiment bestätigt wird.

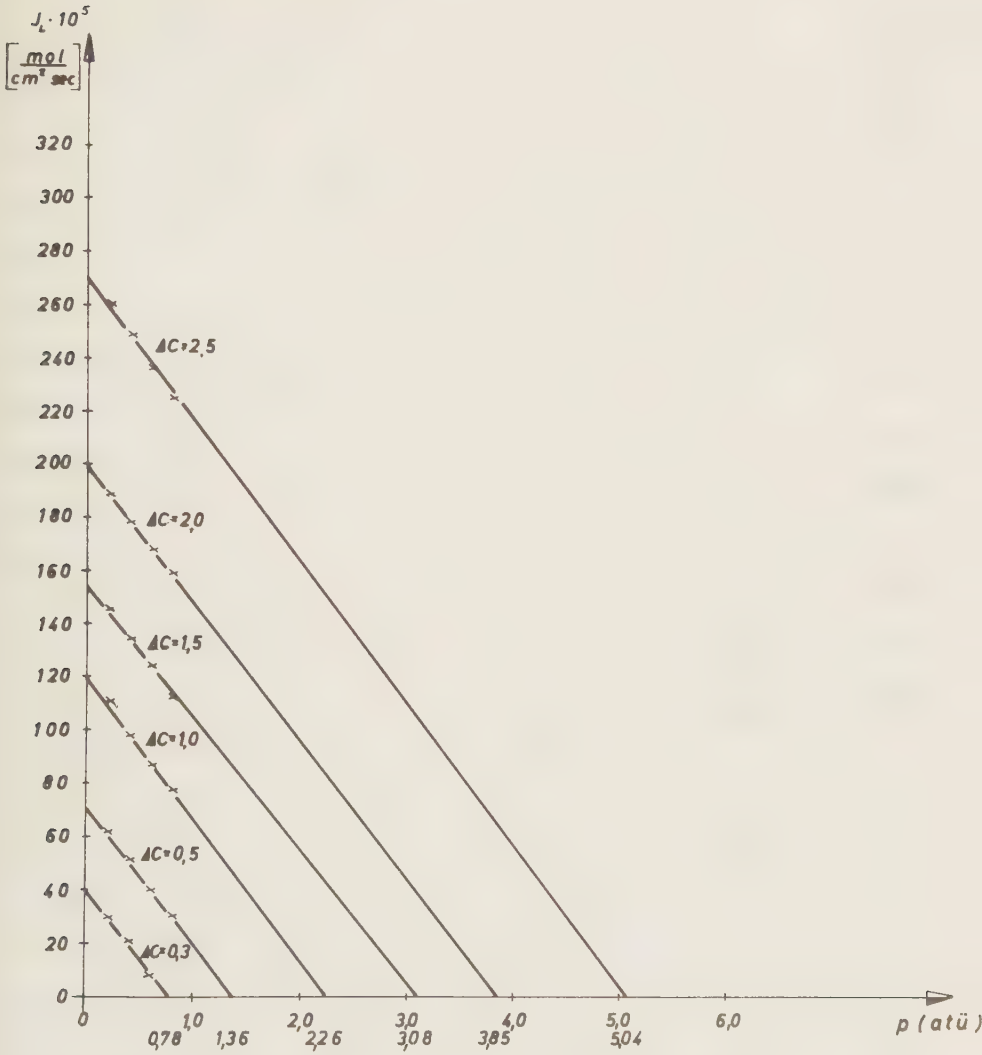


Abb. 21:
Extrapolation des Wasserstroms als Funktion des Druckes

System : Na Cl / Na Cl
Parameter: Konzentrationsdifferenz Δc

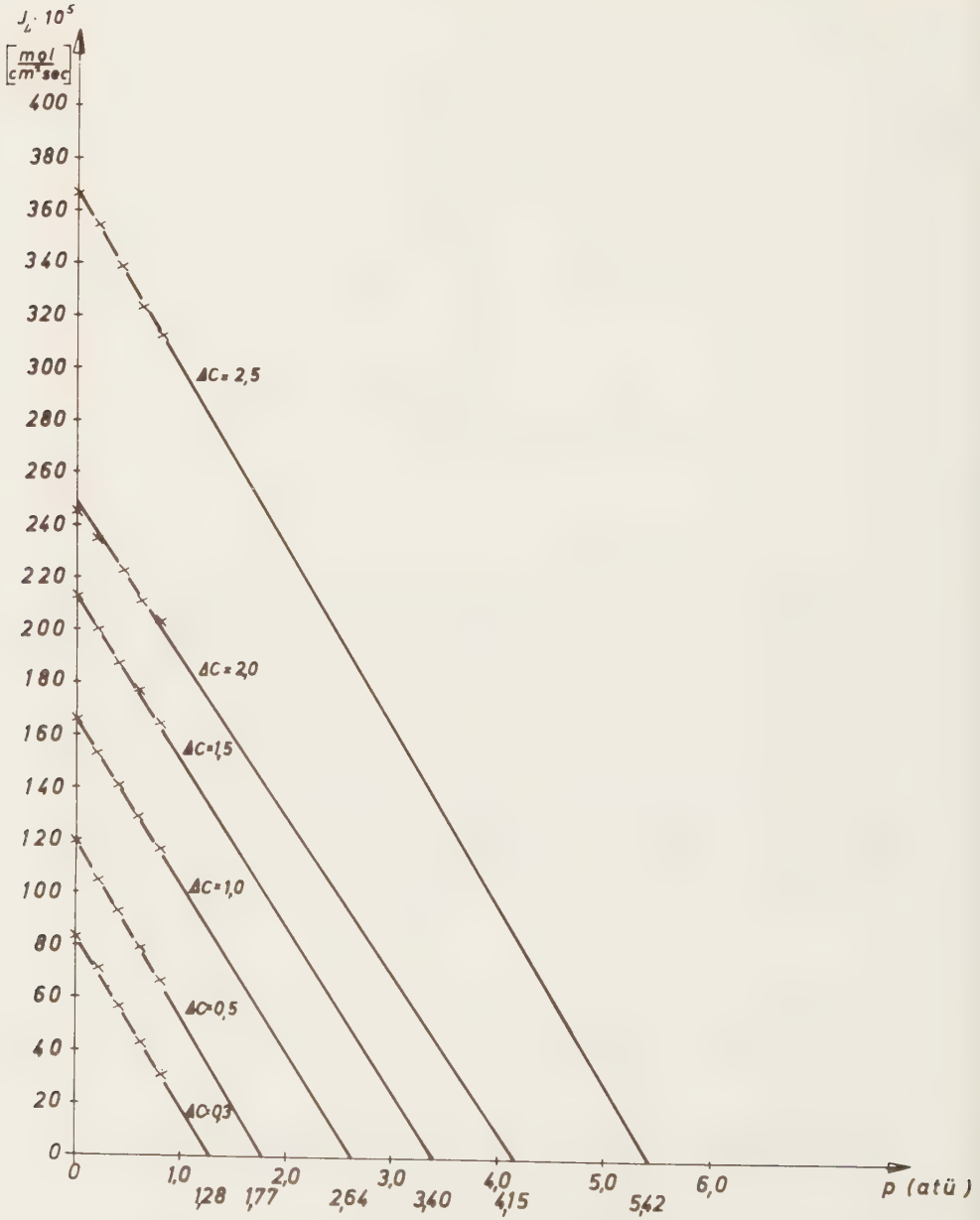


Abb. 22:
Extrapolation des Wasserstroms als Funktion des Druckes

System: KCl / KCl
Parameter: Konzentrationsdifferenz ΔC

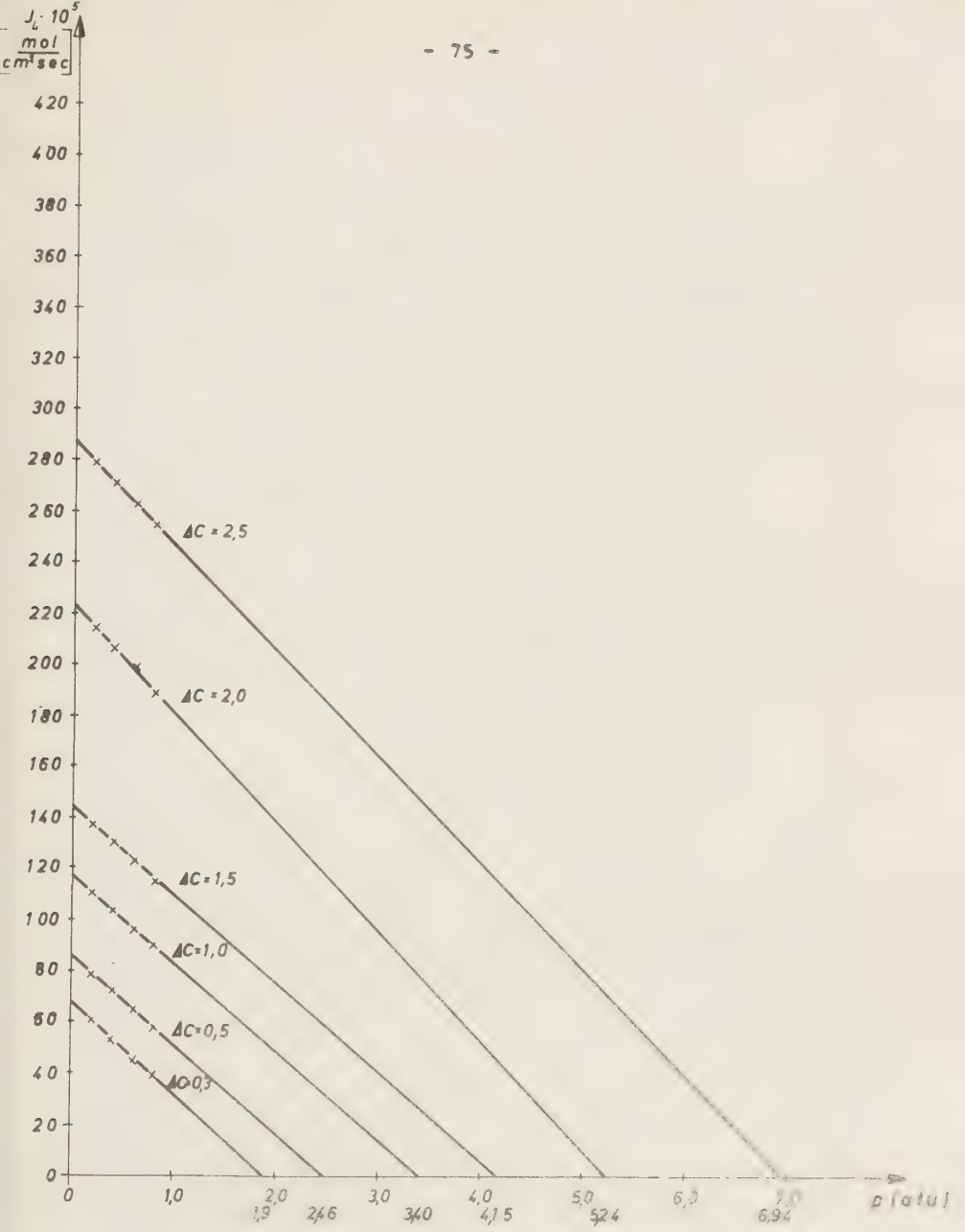


Abb. 24:

Extrapolation des Wasserstroms als Funktion des Druckes

System: LiCl / LiCl

Parameter: Konzentrationsunterschied Δc

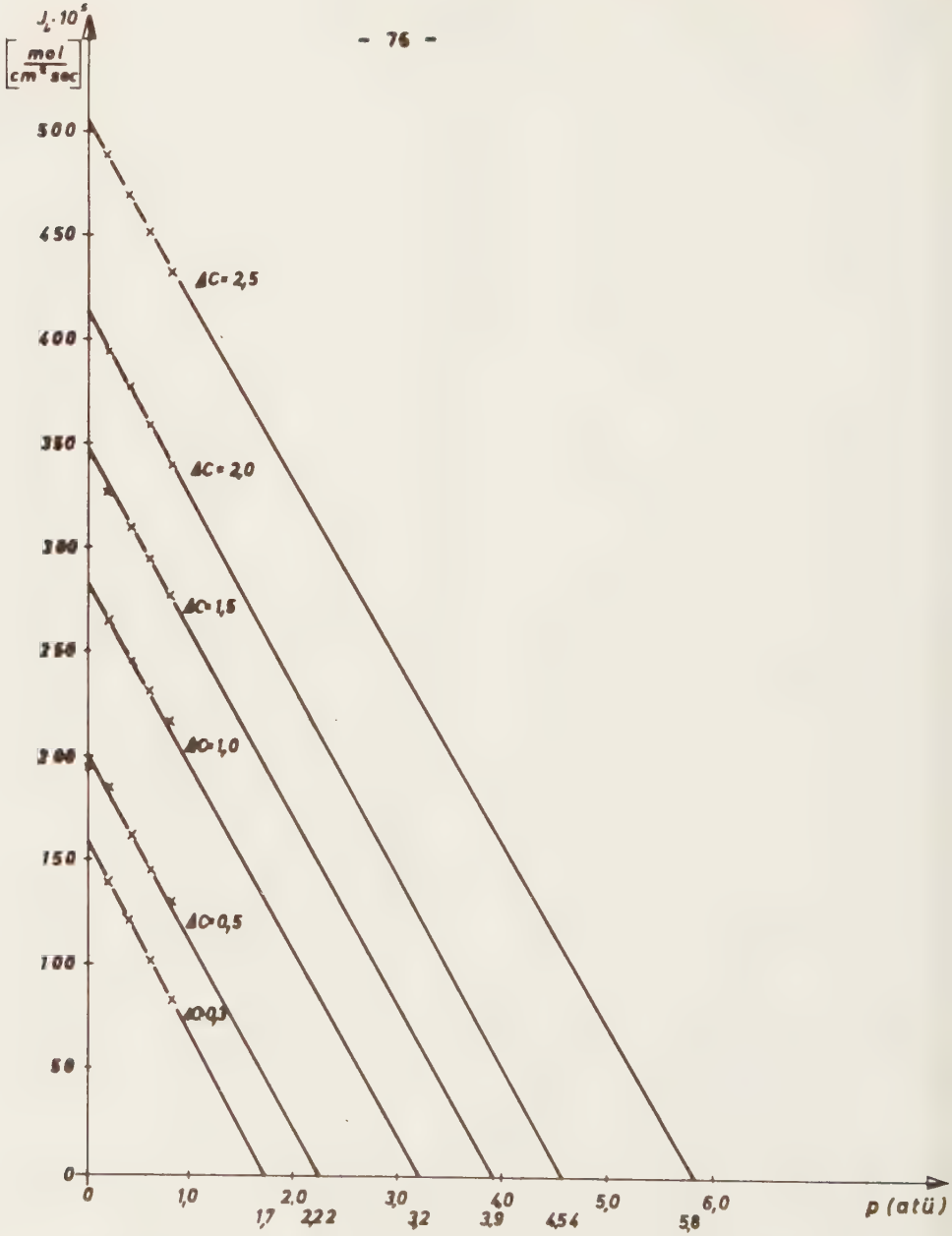


Abb. 23:

Extrapolation des Wasserstroms als Funktion des Druckes

System : HCl / HCl

Parameter : Konzentrationsdifferenz Δc

Tabelle 6

System : NaCl/NaCl

$\Delta c \frac{mval}{cm^3}$	0,3	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
p_k (atü)	0,75	1,36	2,26	3,08	3,85	5,04

Tabelle 7

System : KCl/KCl

$\Delta c \frac{mval}{cm^3}$	0,3	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
p_k (atü)	1,28	1,77	2,64	3,40	4,15	5,42

Tabelle 8

System : LiCl/LiCl

$\Delta c \frac{mval}{cm^3}$	0,3	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
p_k (atü)	1,90	2,46	3,40	4,00	5,24	6,94

Tabelle 9

System : HCl/HCl

$\Delta c \frac{mval}{cm^3}$	0,3	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
p_k (atü)	1,70	2,22	3,20	3,90	4,54	5,80

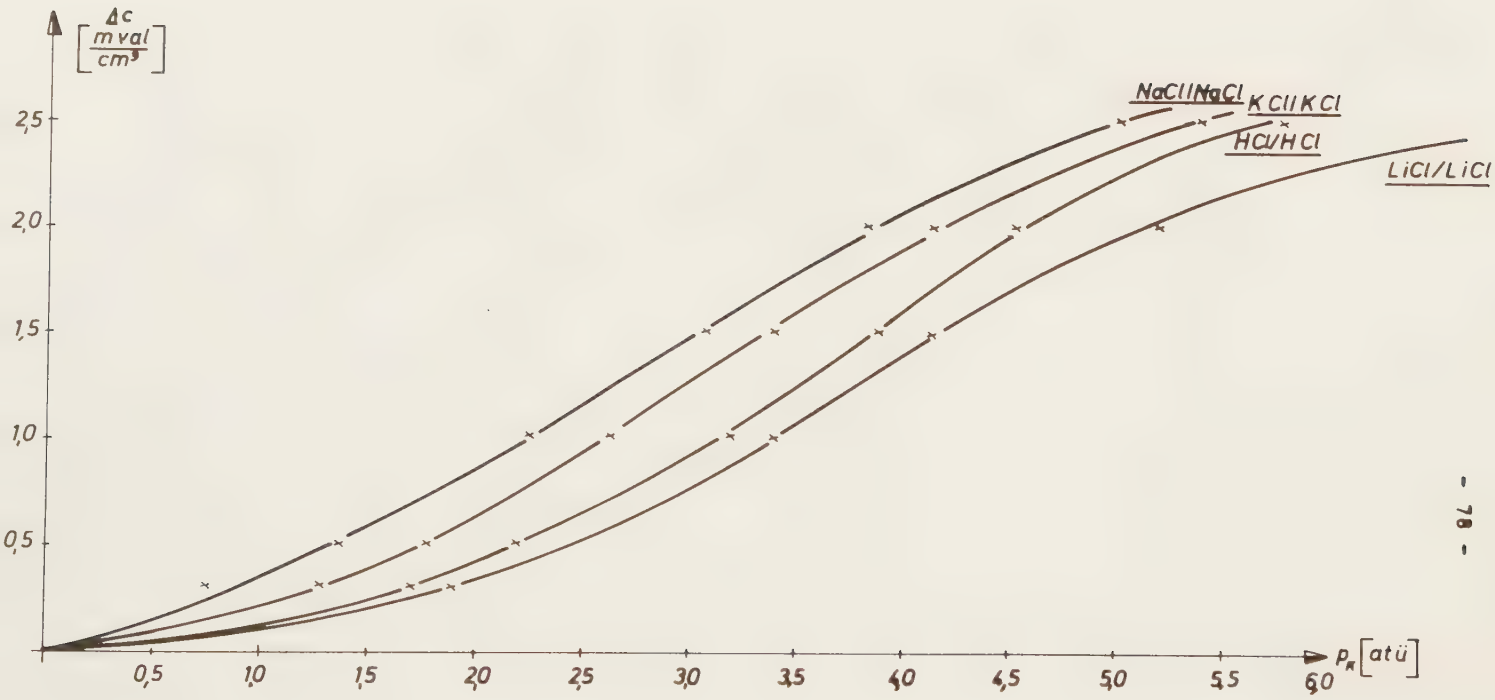


Abb. 25: Kompensationsdruck als Funktion der Konzentrationsdifferenz
Systeme: HCl/HCl ; KCl/KCl ; LiCl/Li Cl ; NaCl / NaCl

Tabelle 10

System : NaCl/NaCl

$\Delta c \frac{mval}{cm^3}$	0,3	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
p_k^* (atü)	13,4	22,5	45,6	68,1	95,6	118,1

Tabelle 11

System : KCl/KCl

$\Delta c \frac{mval}{cm^3}$	0,3	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
p_k^* (atü)	12,5	20,5	43,6	66,8	89,3	112,8

Tabelle 12

System : LiCl/LiCl

$\Delta c \frac{mval}{cm^3}$	0,3	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
p_k^* (atü)	13,9	23,8	51,4	81,4	115,5	151,8

Tabelle 13

System : HCl/HCl

$\Delta c \frac{mval}{cm^3}$	0,3	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
p_k^* (atü)	14,6	25,3	54,5	85,8	121,1	160,6

3.2.3 Der Ionenstrom

3.2.3.1 Ionenstrom als Funktion des angelegten Druckes

Die Zeit für die Messung des Ionenstromes (Spalte 3 der Tabellen 14, 15, 16 und 17) betrug jeweils 15 min. Die Drucke wurden wiederum mittels eines Quecksilbergefäßes stufenweise von 0,2 atü bis auf 0,8 atü variiert (Spalte 2).

Wegen der Elektroneutralität müssen mit den Kationen nun die gleiche Anzahl Anionen - in unserem Falle die Chloridionen - mit durch die Membran diffundieren. Die Bestimmung der diffundierenden Kationenmenge geschah durch Bestimmung der Änderung der Chloridionenkonzentration nach Mohr (Lit. 8) (Spalte 4 und 5); dabei besteht zwischen dem Ionenstrom J_i und der gemessenen Kationenmenge V folgender Zusammenhang

$$J_i = \frac{\Delta V}{F \; \Delta t} \qquad (3.14)$$

F = wirksame Austauscherfläche
Δt = Zeit der Messung

Die Bestimmung der Kaliumionen erfolgte parallel dazu gravimetrisch mit Kalignost. Die Wasserstoffionenkonzentration wurde titrimetrisch mit einer eingestellten NaOH-Lösung bestimmt.

In Spalte 5 sind die dazugehörenden Wasserströme eingetragen. Wegen der großen Gradienten der chemischen Potentiale der Ionen bzw. des Wassers sind die Ionenströme bzw. die Wasserströme im Gegensatz zur isotonen Osmose (Lit. 11) sehr groß.

Die Abbildungen 27, 28, 29 und 30 zeigen den Ionenstrom als Funktion des angelegten Druckes, wobei die Konzentrationsdifferenz Δc als Parameter angesehen wird.

Wenden wir nun auf den Ionenstrom als Funktion von grad μ_k mit k = 1,2,L den äquivalenten Formalismus an, den wir auf J_L in dem Kapitel „Wasserstrom" angewandt haben, so kommen

wir zu folgendem Formalismus

$$J_i = \left[- \frac{1}{c_i(a_1+a_2)} + \frac{(R_{1L} + R_{2L})}{2(a_1+a_2)\sum R_{iL}c_i} \right] 2RT \frac{dc_i}{dx} - \frac{(R_{1L} + R_{2L})}{2(a_1+a_2)\sum R_{iL}c_i} \text{grad } p \qquad (3.15)$$

Bilden wir von dieser Gleichung (3.15) dJ_i/d grad p, so entspricht diese Größe in den Abbildungen 27, 28, 29 und 30 der Steigung der Funktion $J_L = f(p)$, so folgt:

$$\frac{dJ_i}{d \text{ grad } p} = - \frac{R_{1L} + R_{2L}}{2(a_1+a_2)\sum R_{iL}c_i} \qquad (3.16)$$

Unter der Annahme, daß

$$c_1 \gg c_2 \quad \text{ist und mit}$$

$$R_{1L} \approx R_{2L},$$

liefert eine Umformung des rechterhand stehenden Ausdruckes

$$\frac{dJ_i}{d \text{ grad } p} = - \frac{1}{R \frac{c_1}{c_2}} \approx 0 \qquad (3.17)$$

Dabei wurde angenommen, daß $R_{1L} = R_{2L} = R$ ist.

Diese Überlegungen liefern bei kleinen Konzentrationsdifferenzen eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment, wie die Figuren 27, 28, 29 und 30 zeigen. Bei höheren Konzentrationsdifferenzen sieht man aufgrund der Experimente, daß diese erste Näherung nicht mehr dem experimentellen Sachverhalt entspricht.

3.2.3.2 J_L - J_i-Darstellung

Die Abbildungen 31, 32, 33 und 34 zeigen die Abhängigkeit des Wasserstromes vom Ionenstrom bei den 4 untersuchten Systemen, wobei der angelegte Druck als Parameter angenommen wird. Hierbei ist im Gegensatz zu Lit. 11 der Wasserstrom annähernd proportional dem Ionenstrom. Dieses experimentelle Ergebnis bestätigt sehr gut den formalen Zusammenhang zwischen J_L und J_i, der sich aus Gleichung (2.57) durch Umformungen ergibt:

$$J_L = a + \text{const.}\ J_i \ , \qquad (3.18)$$

wobei die Größe a nicht mehr von J_i abhängt und der Faktor von J_i uns bei späteren Betrachtungen noch begegnet.

Mit obigen Figuren 31, 32, 33 und 34 ist eine weitere Berechnung von R_L möglich, der in dem konstanten Faktor von J_i mit enthalten ist.

3.2.3.2.1 Fehlerbetrachtung

Der Ablesefehler beim Wasserstrom ergibt sich zu $\pm$ 0,002 ml, was bei einem Strom von ungefähr 0,100 ml einen Fehler von 2 % ergibt.

Bei der Titration, zu der ein Beckman p_H-Meter zur Verfügung stand, das man als fehlerlos ansehen kann, gab es nur den Ablesefehler der Bürette. Sie war in Teilstrichen von 0,02 ml geeicht; daher kann man einen Ablesefehler zu $\pm$ 0,005 ml annehmen. Es wurde stets auf einen p_H-Wert von 6,3 titriert. Die 0,1 n NaOH war laut Angabe der Firma Merck auf den Faktor 1,000 eingestellt, sie kann man ebenso als fehlerlos annehmen. Somit ergibt sich bei der kleinsten Wasserstoffkonzentration, die zu titrieren war, ein Maximalfehler von $\Delta H/H = 5$ %.

Den Inhalt einer Zellhälfte konnte man auf ca. 3 ml genau angeben, d.h. der Fehler ist etwa 1 %.

Für das Verhältnis J_L/J_i dieses Kapitels addieren sich diese beiden Fehler, woraus sich ein Gesamtfehler von 8 % ergibt.

Tabelle 14

Ionenstrom als Funktion des Wasserstromes im System NaCl/NaCl

Δc	p	ΔV_{AgNO_3}	$J_i \cdot 10^9$	$J_L \cdot 10^9$
$\frac{mval}{cm^3}$	atü	ml	$\frac{val}{cm^2 \cdot sec}$	$\frac{mol}{cm^2 \cdot sec}$
0,3	0,0	2,0	3,779	0,410
	0,2	2,0	3,779	0,299
	0,4	1,9	3,590	0,204
	0,6	2,0	3,779	0,079
	0,8	2,1	3,968	-
0,5	0,0	3,8	7,181	0,724
	0,2	3,9	7,369	0,614
	0,4	4,0	7,558	0,504
	0,6	4,2	7,940	0,394
	0,8	4,0	7,558	0,299
1,0	0,0	7,3	13,794	1,197
	0,2	7,5	14,172	1,102
	0,4	8,0	15,120	0,976
	0,6	8,8	16,636	0,866
	0,8	8,6	15,250	0,772
1,5	0,0	10,2	19,274	1,559
	0,2	10,7	20,219	1,449
	0,4	10,9	20,596	1,339
	0,6	11,8	22,297	1,228
	0,8	11,4	21,541	1,118
2,0	0,0	14,1	26,644	2,016
	0,2	14,8	27,967	1,889
	0,4	15,3	28,911	1,779
	0,6	16,4	30,990	1,685
	0,8	16,3	30,801	1,590
2,5	0,0	19,1	36,092	2,708
	0,2	20,2	38,170	2,598
	0,4	22,0	41,572	2,488
	0,6	24,8	46,863	2,362
	0,8	24,1	45,540	2,252

Tabelle 15

Ionenstrom als Funktion des Wasserstromes im System KCl/KCl

Δc	p	ΔV_{AgNO_3}	$J_i \; 10^9$	$J_L \; 10^7$
$\frac{mval}{cm^3}$	atü	ml	$\frac{val}{cm^2 \; sec}$	$\frac{mol}{cm^2 \; sec}$
0,3	0,0	4,3	8,123	0,835
	0,2	4,2	7,937	0,710
	0,4	4,3	8,123	0,566
	0,6	4,3	8,123	0,425
	0,8	4,2	7,937	0,299
0,5	0,0	6,5	12,282	1,197
	0,2	6,6	12,472	1,071
	0,4	6,6	12,472	0,929
	0,6	6,9	13,039	0,787
	0,8	6,6	12,472	0,661
1,0	0,0	9,8	18,519	1,653
	0,2	10,0	18,964	1,527
	0,4	10,2	19,274	1,402
	0,6	10,7	20,219	1,291
	0,8	10,5	19,841	1,165
1,5	0,0	13,7	25,888	2,126
	0,2	14,0	26,455	2,000
	0,4	14,2	26,833	1,874
	0,6	14,9	28,156	1,764
	0,8	14,8	27,967	1,638
2,0	0,0	16,9	31,935	2,457
	0,2	17,2	32,502	2,346
	0,4	17,6	33,258	2,236
	0,6	18,6	35,147	2,126
	0,8	18,3	34,580	2,031
2,5	0,0	25,9	48,942	3,669
	0,2	26,1	49,320	3,543
	0,4	26,5	50,076	3,386
	0,6	28,0	52,910	3,228
	0,8	27,5	51,965	3,118

Tabelle 16

Ionenstrom als Funktion des Wasserstromes im System LiCl/LiCl

Δc	p	ΔV_{AgNo_3}	$J_i \, 10^9$	$J_L \, 10^7$
$\frac{mval}{cm^3}$	atü	ml	$\frac{val}{cm^2 \, sec}$	$\frac{mol}{cm^2 \, sec}$
0,3	0,0	3,2	6,04	0,693
	0,2	3,1	5,86	0,614
	0,4	3,1	5,86	0,535
	0,6	3,1	5,86	0,457
	0,8	3,0	5,67	0,394
0,5	0,0	4,2	7,94	0,866
	0,2	4,2	7,94	0,787
	0,4	4,4	8,31	0,724
	0,6	4,7	8,8	0,645
	0,8	4,4	8,31	0,567
1,0	0,0	6,4	12,09	1,181
	0,2	6,6	12,47	1,102
	0,4	6,9	13,04	1,039
	0,6	7,5	14,17	0,961
	0,8	7,2	13,61	0,898
1,5	0,0	8,7	16,44	1,471
	0,2	9,0	17,01	1,393
	0,4	9,1	17,20	1,312
	0,6	10,1	19,09	1,236
	0,8	9,8	18,52	1,157
2,0	0,0	13,8	26,01	2,220
	0,2	14,3	27,02	2,142
	0,4	15,2	28,72	2,063
	0,6	15,9	30,05	1,984
	0,8	15,8	29,86	1,890
2,5	0,0	18,1	34,20	2,882
	0,2	19,0	35,90	2,788
	0,4	20,0	37,79	2,709
	0,6	26,5	38,74	2,630
	0,8	20,2	38,17	2,551

Tabelle 17

Ionenstrom als Funktion des Wasserstromes im System HCl/HCl

Δc	p	ΔV_{AgNO_3}	$J_i \; 10^9$	$J_L \; 10^7$
$\frac{mval}{cm^3}$	atü	ml	$\frac{val}{cm^2 \; sec}$	$\frac{mol}{cm^2 \; sec}$
0,3	0,0	2,32	4,384	1,590
	0,2	2,28	4,308	1,386
	0,4	2,28	4,308	1,212
	0,6	2,32	4,384	1,031
	0,8	2,32	4,384	0,835
0,5	0,0	3,08	5,820	1,952
	0,2	3,12	5,896	1,858
	0,4	3,20	6,047	1,669
	0,6	3,47	6,576	1,465
	0,8	3,40	6,423	1,307
1,0	0,0	5,34	10,053	2,834
	0,2	5,44	10,280	2,661
	0,4	5,56	10,506	2,472
	0,6	5,92	11,187	2,315
	0,8	5,84	11,034	2,173
1,5	0,0	7,60	14,361	3,449
	0,2	7,76	14,664	3,275
	0,4	8,08	15,268	3,102
	0,6	8,48	16,024	2,960
	0,8	8,40	15,873	2,771
2,0	0,0	10,28	19,423	4,157
	0,2	11,08	20,937	3,953
	0,4	11,40	21,540	3,794
	0,6	11,76	22,222	3,606
	0,8	11,52	21,768	3,417
2,5	0,0	13,08	24,712	5,071
	0,2	14,68	27,740	4,897
	0,4	15,44	29,176	4,708
	0,6	15,72	29,705	4,551
	0,8	15,58	29,252	4,330

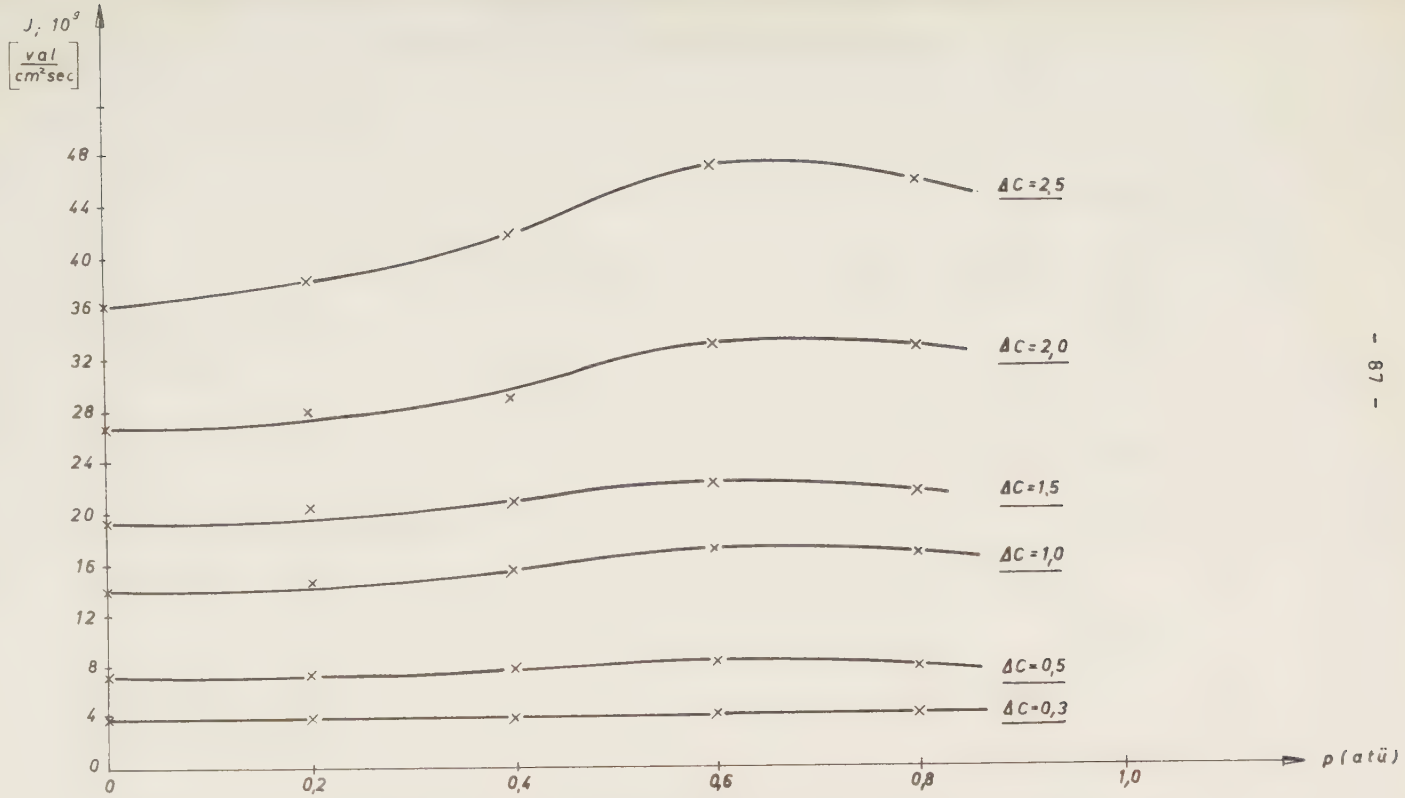


Abb. 27: Ionenstrom als Funktion des Druckes

System: NaCl / NaCl Parameter: Konzentrationsunterschied

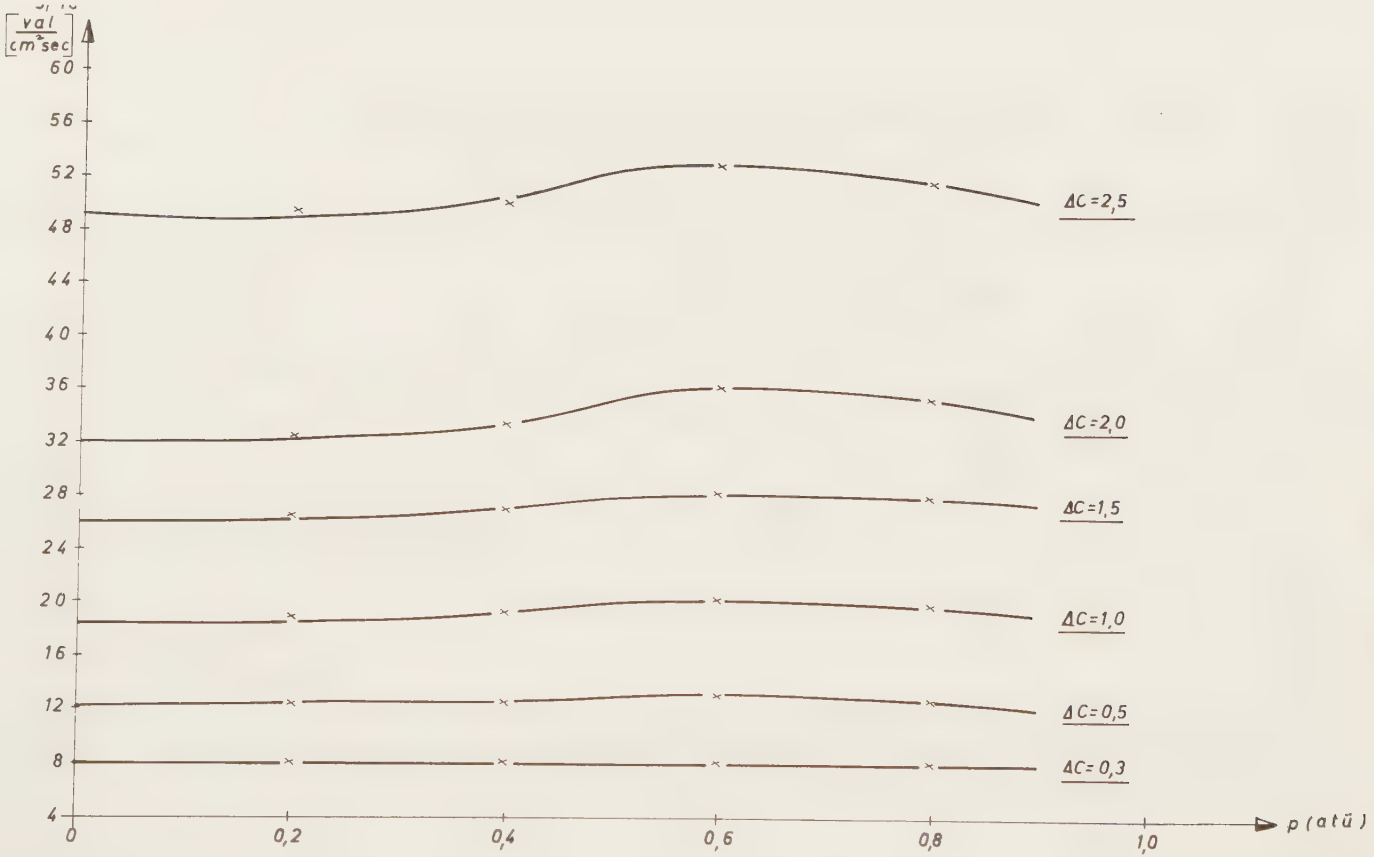


Abb. 28: Jonenstrom als Funktion des Druckes

System : KCl / KCl

Parameter: Konzentrationsunterschied

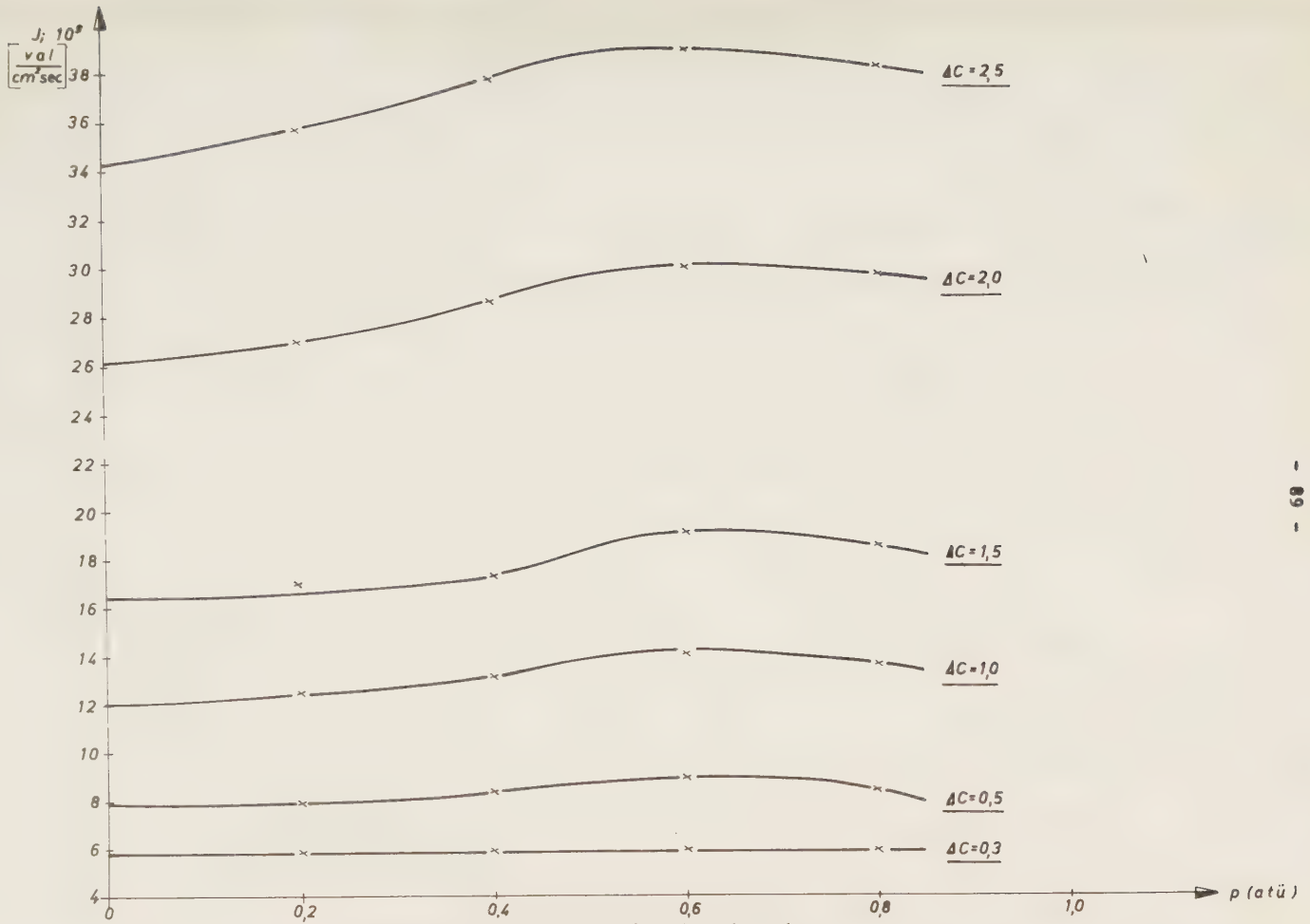


Abb. 29: Jonenstrom als Funktion des Druckes.

System: LiCl / LiCl. Parameter: Konzentrationsunterschied

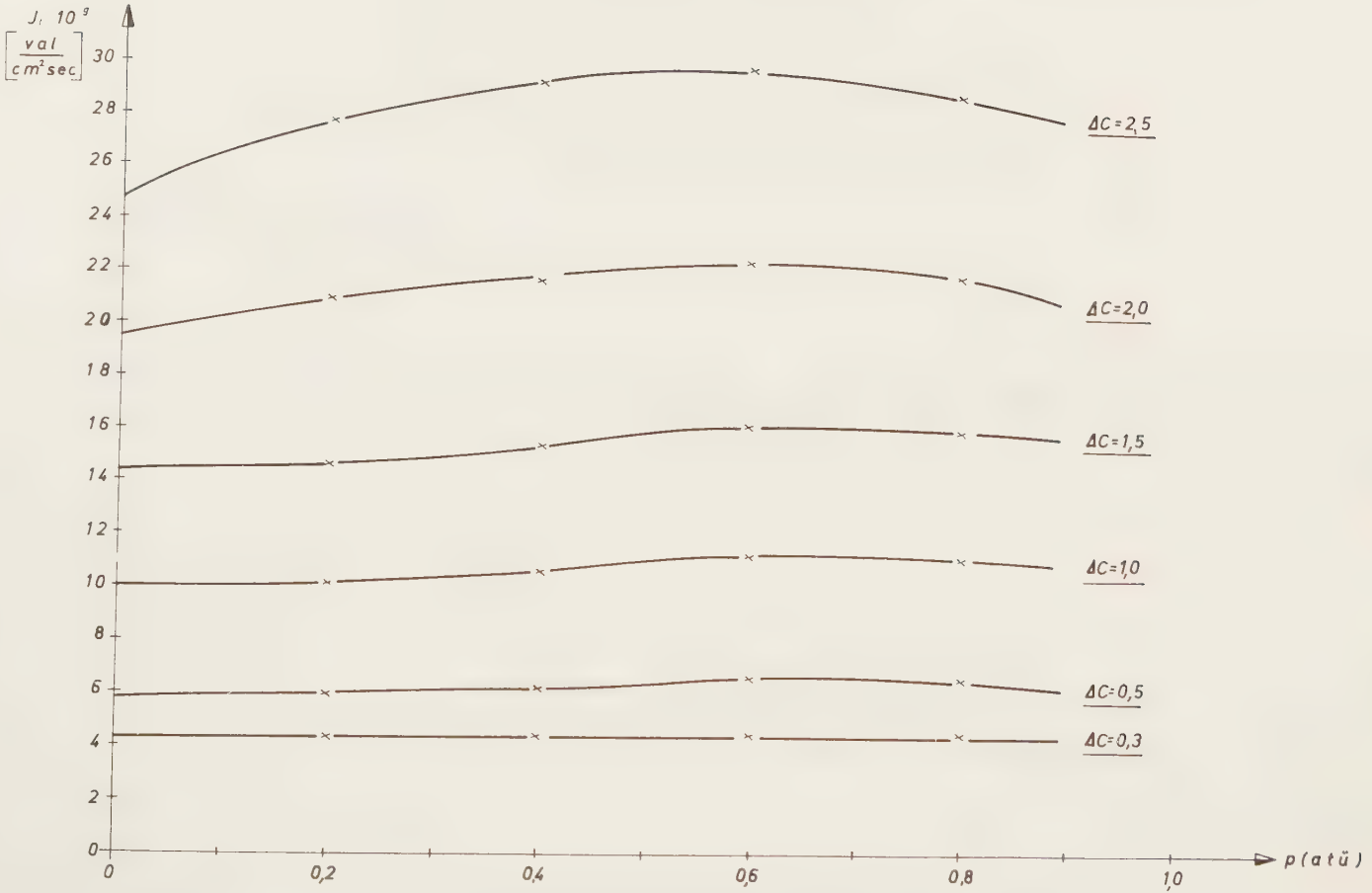


Abb. 30:

Jonenstrom als Funktion des Druckes

System: HCl / HCl Parameter: Konzentrationsunterschied

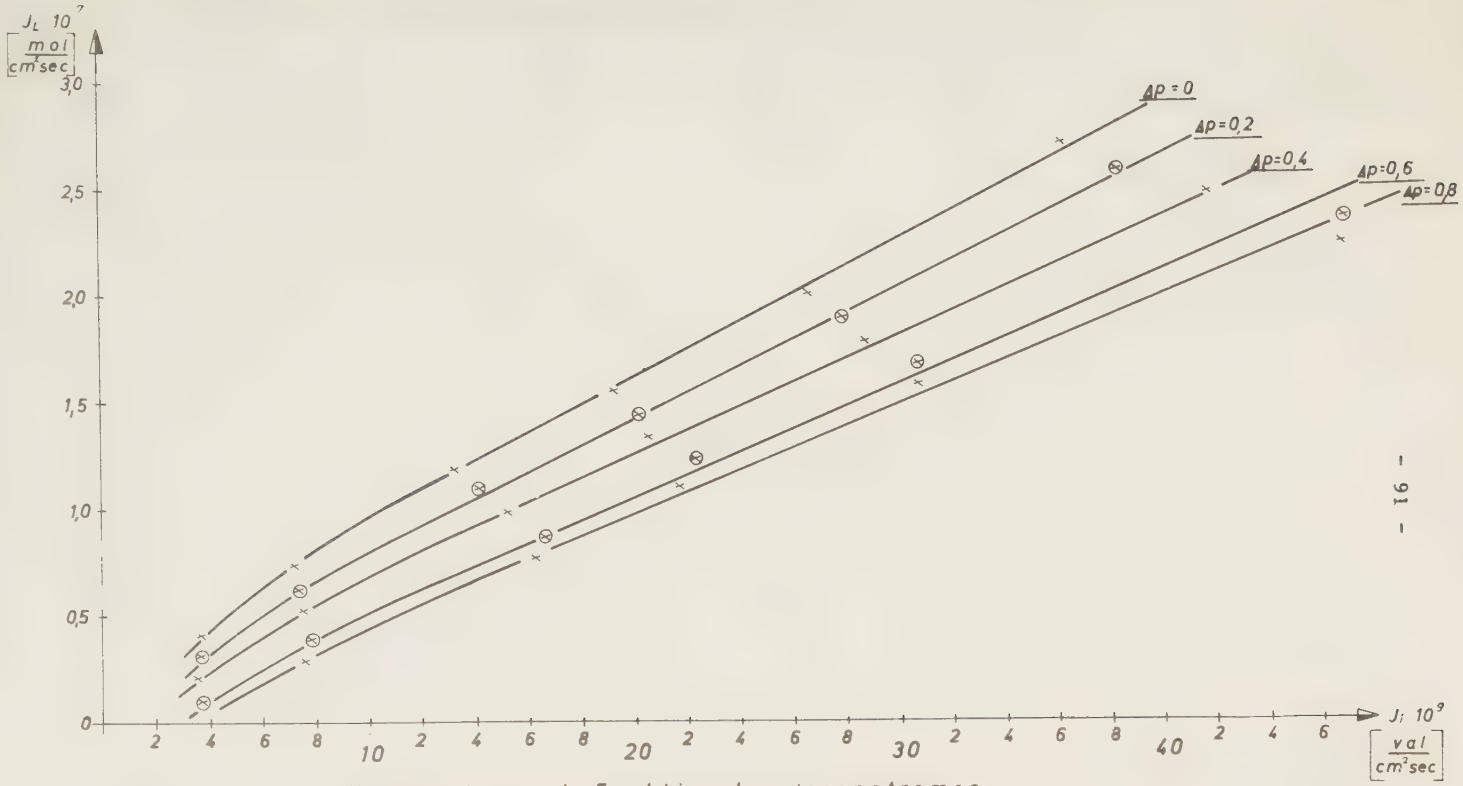


Abb. 31: Wasserstrom als Funktion des Jonenstromes

System: NaCl / NaCl

Parameter: Druck

Konzentrationsdifferenz

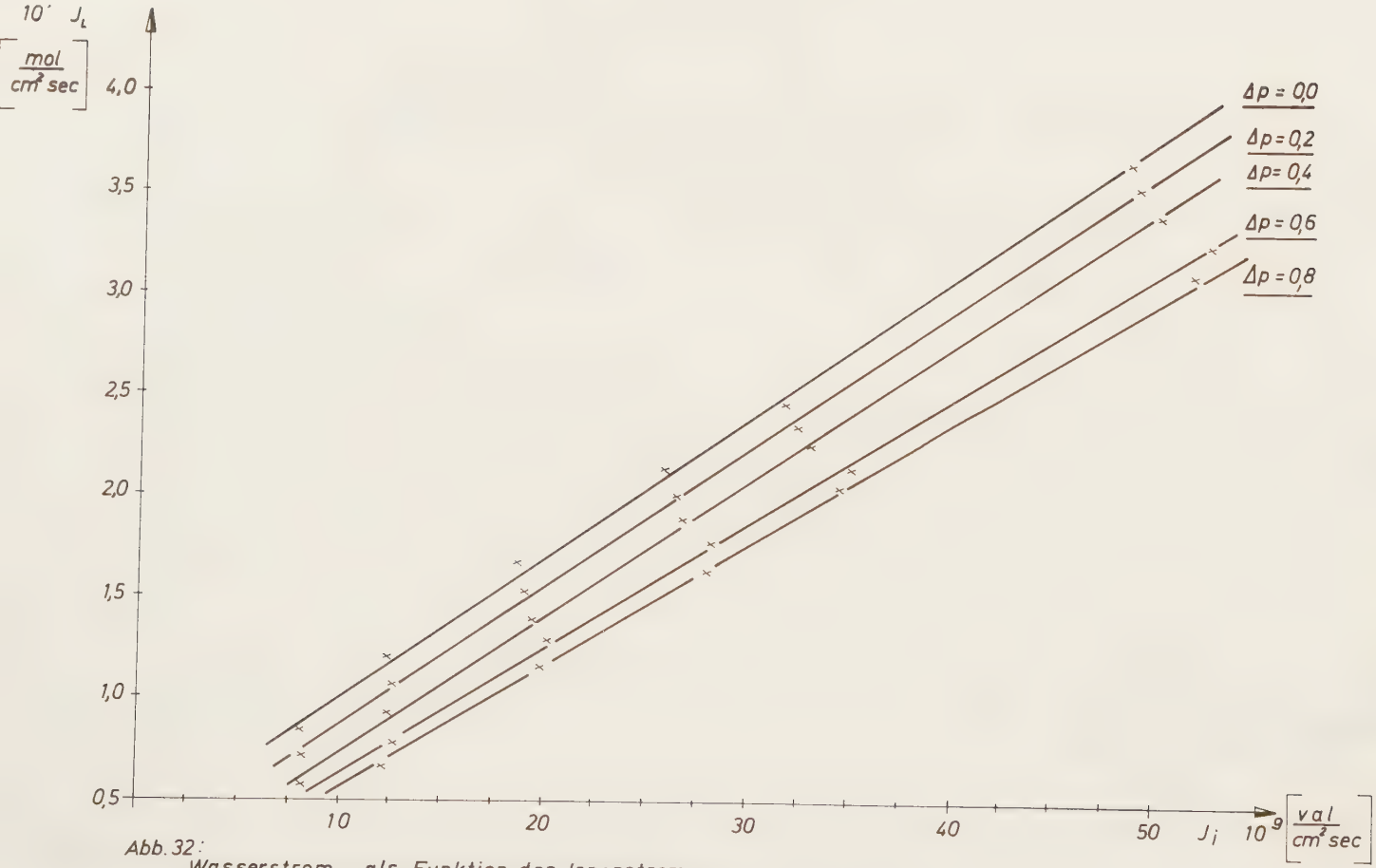


Abb. 32:

Wasserstrom als Funktion des Jonenstroms

System: K Cl / K Cl

Parameter: Druck

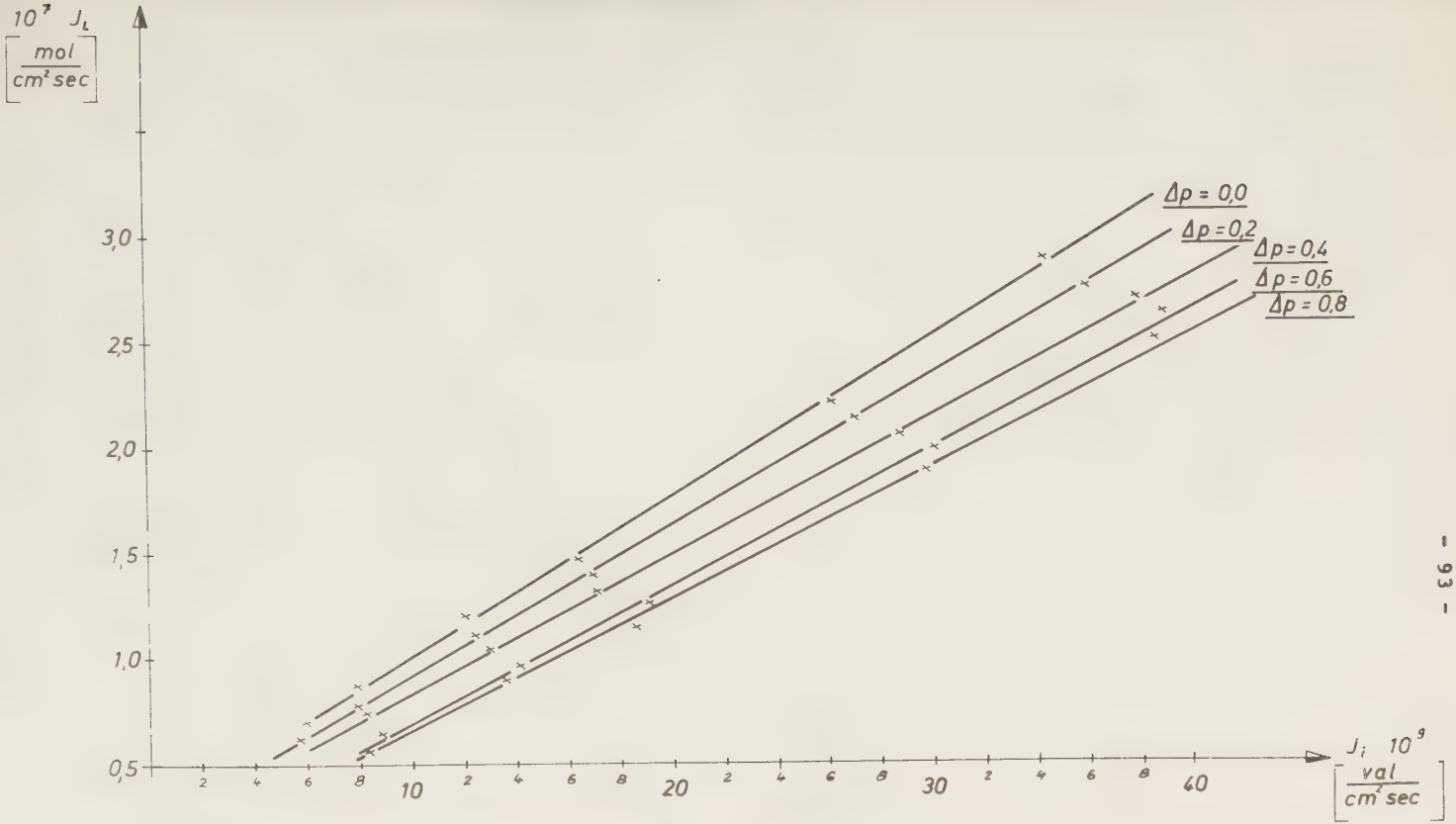


Abb 33: Wasserstrom als Funktion des Jonenstroms

System: Li Cl / Li Cl

Parameter: Druck

Konzentrationsdifferenz

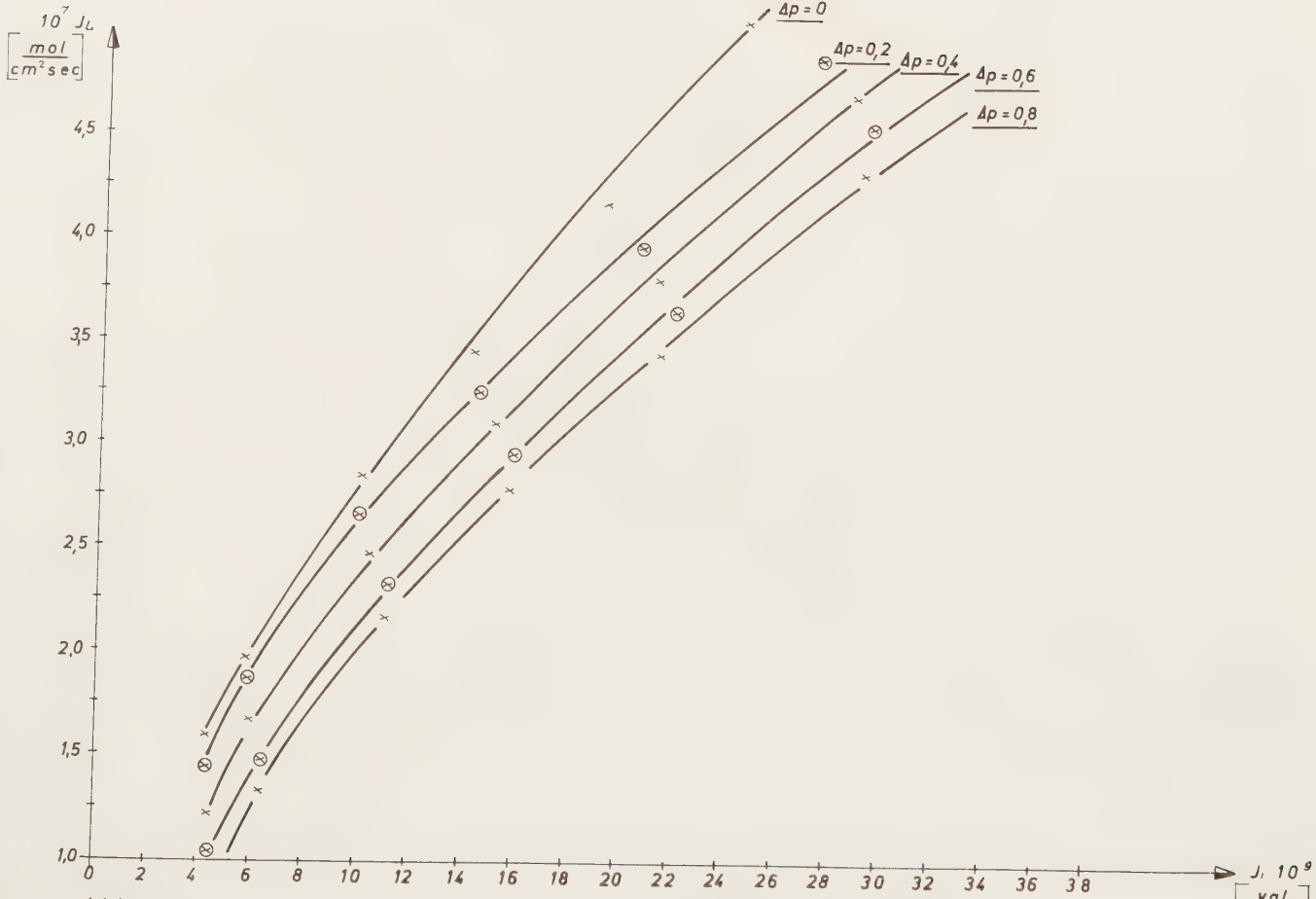


Abb. 34:

Wasserstrom als Funktion des Jonenstromes

System : HCl / HCl

Parameter: Druck

3.2.4 Ermittlung des Verhältnisses von Wasserstrom zu Ionenstrom

Für die binäre isotone Osmose (Lit. 11) wurde die Formel

$$J_L = \frac{1}{2} f \frac{R_1 - R_2}{c_1 R_1 + c_2 R_2} c_L J_i \qquad (3.19)$$

abgeleitet. J_L bedeutet hierin der Wasserstrom und J_i den Ionenstrom durch die Membran; die Reibungskoeffizienten R_1 und R_2 der beiden Ionensorten 1 und 2 wurden in getrennten Experimenten bestimmt, ebenso die Wasserkonzentration c_L in der Membran. Die Größe f ist ein konstanter Faktor, der bei einer ideal elastischen Membran 1 sein sollte. Aufgrund des Relaxationsphänomens fand man aber dafür Werte von ca. 0,5. In Gleichung (3.19) wurden die Donnanionen in erster Näherung vernachlässigt.

Bei unseren Betrachtungen mußten wir sie selbstverständlich mit einbeziehen. Für Konzentrationen $\Delta c \longrightarrow o$ konnten wir schließlich für die anomale Osmose die Formel

$$J_L = \frac{1}{2} \frac{R_{1L} + R_{2L}}{c_1 R_{1L} + c_2 R_{2L}} c_L J_1 \qquad (3.20)$$

ableiten (siehe Seite 24), wobei c_1 die Konzentration des Kations im Austauscher und c_2 die des Coions (Donnankonzentration) im Austauscher bedeutet und dementsprechend R_{1L} und R_{2L} die diesbezüglichen Reibungskoeffizienten.

Diese Formel (3.20) können wir auch aus den uns schon bekannten Gleichungen (3.5) und (3.15) wiederum gewinnen. Dazu bilden wir das Verhältnis von Wasserstrom zu Ionenstrom unter der Annahme, daß $\Delta p \longrightarrow o$ geht:

$$\frac{J_L}{J_i} = \frac{\left[- \frac{(R_{1L} + R_{2L})}{2(a_1+a_2)\sum R_{iL}c_i} \frac{c_L}{c_i} + \frac{c_L}{\sum R_{iL}c_i} \right]}{\left[- \frac{1}{c_i(a_1+a_2)} + \frac{(R_{1L} + R_{2L})}{2(a_1+a_2)\sum R_{iL}\, c_i} \right]} \qquad (3.21)$$

Bei sehr kleinen Werten von c_i wird der zweite Summand im Zähler obigen Ausdrucks gegenüber dem ersten sehr klein und ist dann zu vernachlässigen.

Ebenso strebt der zweite Summand im Nenner unter obiger Bedingung ($\Delta c \longrightarrow 0$) gegen Null, wie im vorigen Kapitel 3.2.3 auf Seite 81 gezeigt wurde. Daraus folgt also aus Gleichung (3.21) nunmehr Gleichung (3.20).

Da obige Formel (3.20) aber nur gültig ist, wenn keine weitere Kraft für das Wasser vorhanden ist, führten wir unsere Serienmessungen für die Systeme NaCl/NaCl, HCl/HCl, KCl/KCl und LiCl/LiCl durch, die wir dann auf $\Delta c \longrightarrow 0$ extrapolierten.

Das letztere war erforderlich, weil für $\Delta c \longrightarrow 0$ der durch den osmotischen Druck verursachte und in entgegengesetzter Richtung fließende Wasserstrom verschwindet. Darin bestand ein wesentlicher Unterschied gegenüber der binären isotonen Osmose, wo grundsätzlich keine osmotische Druckdifferenz vorhanden ist.

Aus den Tabellen 18, 19, 20, 21 sind die Verhältnisse von J_L zu J_i zu entnehmen.

Die Abbildungen 35-38 zeigen dieses Verhältnis von J_L / J_i als Funktion der Konzentrationsunterschiede bei dem jeweils gleichen Druck von p = O. Aus diesen Abbildungen konnten wir durch Extrapolation die gewünschten Werte von J_L / J_i für $\Delta c \longrightarrow O$ entnehmen. In der Tabelle 22 sind diese experimentellen Werte ersichtlich (Spalte 2).

Aus der Gleichung (3.20) folgt, wenn man berücksichtigt, daß im Donnangleichgewicht $c_1 >> c_2$ gilt:

$$\frac{J_L}{J_i} = \frac{1}{2} \frac{R_1 + R_2}{R_1} \frac{c_L}{c_F} \qquad (3.22)$$

Bei der Auswertung der Formel (3.20) haben wir für den Reibungskoeffizienten der Chloridionen denselben Wert angenommen wie für die Kaliumionen, da wir dafür keine eigene Messungen durchführen konnten.

Für die Reibungskoeffizienten der Wasserstoffionen, Lithium-, Kalium- und Natriumionen haben wir dieselben Werte wie bei der binären isotonen Osmose (Lit. 11) genommen; die Verhältnisse der Reibungskoeffizienten weichen nicht wesentlich von denen in wässrigen Lösungen gefundenen ab, wie W. Franke (Lit. 11) zeigen konnte. Hätten wir für die Reibungskoeffizienten R_i die auf $\Delta c \longrightarrow O$ extrapolierten Werte aus unseren Permeationsversuchen genommen, so hätten auch diese Werte sich wenig von den obigen J_L / J_i-Verhältnissen unterschieden.

In Spalte (3) obiger Tabelle 22 sind nun die $(R_1+R_2)/R_1$-Werte eingetragen.

Die c_L/c_F-Werte sind der Arbeit von D. Fiederer (Lit. 16) entnommen (Spalte 4).

In Spalte (5) sind die theoretisch errechneten J_L/J_i-Werte nach Formel (3.22) zu erkennen. Man sieht dabei, daß innerhalb der Fehlergrenzen eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment besteht.

Tabelle 18

Verhältnis von J_L/J_i als Funktion der Konzentrationsdifferenz
System : NaCl/NaCl

Δc	p	$J_L\ 10^7$	$J_i\ 10^9$	J_L/J_i
$\frac{mval}{cm^3}$	atü	$\frac{mol}{cm^2\ sec}$	$\frac{val}{cm^2\ sec}$	$\frac{mol}{val}$
0,3	0,0	0,410	3,779	10,85
	0,2	0,299	3,779	7,91
	0,4	0,204	3,590	5,68
	0,6	0,079	3,779	2, 09
	0,8	--	3,968	--
0,5	0,0	0,724	7,181	10,08
	0,2	0,614	7,369	8,33
	0,4	0,504	7,558	6,67
	0,6	0,394	7,940	4,96
	0,8	0,299	7,558	3,96
1,0	0,0	1,197	13,794	8,68
	0,2	1,102	14,172	7,78
	0,4	0,976	15,120	6,46
	0,6	0,866	16,636	5,21
	0,8	0,772	16,250	4,75
1,5	0,0	1,559	19,274	8,09
	0,2	1,449	20,219	7,17
	0,4	1,339	20,596	6,50
	0,6	1,228	22,297	5,50
	0,8	1,118	21,541	5,19
2,0	0,0	2,016	26,644	7,57
	0,2	1,889	27,967	6,75
	0,4	1,779	28,911	6,15
	0,6	1,685	30,990	5,44
	0,8	1,590	30,801	5,16
2,5	0,0	2,708	36,092	7,50
	0,2	2,589	38,170	6,81
	0,4	2,488	41,572	5,98
	0,6	2,362	46,863	5,04
	0,8	2,252	45,540	4,95

Tabelle 19

Verhältnis von J_L/J_i als Funktion der Konzentrationsdifferenz
System : KCl/KCl

Δc	p	$J_L\ 10^7$	$J_i\ 10^9$	J_L/J_i
$\frac{mval}{cm^3}$	atü	$\frac{mol}{cm^2\ sec}$	$\frac{val}{cm^2\ sec}$	$\frac{mol}{val}$
0,3	0,0	0,835	8,123	10,28
	0,2	0,710	7,937	8,95
	0,4	0,566	8,125	6,97
	0,6	0,425	8,125	5,23
	0,8	0,299	7,937	3,77
0,5	0,0	1,197	12,282	9,75
	0,2	1,071	12,472	8,59
	0,4	0,929	12,472	7,45
	0,6	0,787	13,039	6,04
	0,8	0,661	12,472	5,30
1,0	0,0	1,653	18,519	8,93
	0,2	1,527	18,964	8,05
	0,4	1,402	19,270	7,27
	0,6	1,291	20,219	6,39
	0,8	1,165	19,841	5,87
1,5	0,0	2,126	25,888	8,21
	0,2	2,000	26,455	7,56
	0,4	1,874	26,833	6,98
	0,6	1,764	28,156	6,27
	0,8	1,638	27,967	5,86
2,0	0,0	2,457	31,935	7,69
	0,2	2,346	32,502	7,22
	0,4	2.236	33,258	6,72
	0,6	2,126	35,147	6,05
	0,8	2,031	34,580	5,87
2,5	0,0	3,669	48,942	7,50
	0,2	3,543	49,320	7,18
	0,4	3,386	50,076	6,76
	0,6	3,228	52,910	6,10
	0,8	3,118	51,965	6,00

Tabelle 20

Verhältnis von J_L/J_i als Funktion der Konzentrationsdifferenz
System : LiCl/LiCl

Δc	p	$J_L\ 10^7$	$J_i\ 10^9$	J_L/J_i
$\frac{mval}{cm^3}$	atü	$\frac{mol}{cm^2\ sec}$	$\frac{val}{cm^2\ sec}$	$\frac{mol}{val}$
0,3	0,0	0,693	6,042	11,46
	0,2	0,614	5,858	10,48
	0,4	0,535	5,858	9,13
	0,6	0,457	5,858	7,80
	0,8	0,394	5,668	6,95
0,5	0,0	0,866	7,936	10,91
	0,2	0,787	7,936	9,92
	0,4	0,724	8,314	8,71
	0,6	0,645	8,881	7,26
	0,8	0,567	8,314	6,82
1,0	0,0	1,181	12,094	9,76
	0,2	1,102	12,471	8,84
	0,4	1,039	13,039	7,97
	0,6	0,961	14,172	6,78
	0,8	0,898	13,605	6,60
1,5	0,0	1,465	16,440	8,91
	0,2	1,386	17,007	8,15
	0,4	1,307	17,195	7,60
	0,6	1,228	19,085	6,43
	0,8	1,194	18,519	6,20
2,0	0,0	2,220	26,077	8,51
	0,2	2,142	27,021	7,93
	0,4	2,063	28,722	7,18
	0,6	1,984	30,045	6,60
	0,8	1,890	29,856	6,33
2,5	0,0	2,882	34,202	8,43
	0,2	2,788	35,903	7,77
	0,4	2,709	37,792	7,17
	0,6	2,630	38,737	6,79
	0,8	2,551	38,170	6,68

Tabelle 21

Verhältnis von J_L / J_i als Funktion der Konzentrationsdifferenz

System : HCl/HCl

Δc	p	$J_L\ 10^7$	$J_i\ 10^9$	J_L/J_i
$\frac{mval}{cm^3}$	atü	$\frac{mol}{cm^2\ sec}$	$\frac{val}{cm^2\ sec}$	$\frac{mol}{val}$
0,3	0,0	1,590	4,384	36,27
	0,2	1,386	4,308	32,17
	0,4	1,212	4,308	28,13
	0,6	1,031	4,384	23,52
	0,8	0,835	4,384	19,05
0,5	0,0	1,952	5,820	33,54
	0,2	1,858	5,896	31,51
	0,4	1,669	6,047	27,60
	0,6	1,465	6,576	22,28
	0,8	1,307	6,423	20,34
1,0	0,0	2,834	10,053	28,19
	0,2	2,661	10,280	25,89
	0,4	2,472	10,506	23,53
	0,6	2,315	11,187	20,69
	0,8	2,173	11,034	19,69
1,5	0,0	3,449	14,361	24,02
	0,2	3,275	14,664	22,33
	0,4	3,102	15,268	20,32
	0,6	2,960	16,024	18,47
	0,8	2,771	15,875	17,46
2,0	0,0	4,157	19,423	21,40
	0,2	3,953	20,937	18,88
	0,4	3,794	21,540	17,61
	0,6	3,606	22,222	16,23
	0,8	3,417	21,768	15,69
2,5	0,0	5,071	24,712	20,52
	0,2	4,897	27,740	17,65
	0,4	4,708	29,176	16,14
	0,6	4,551	29,705	15,32
	0,8	4,330	29,252	14,80

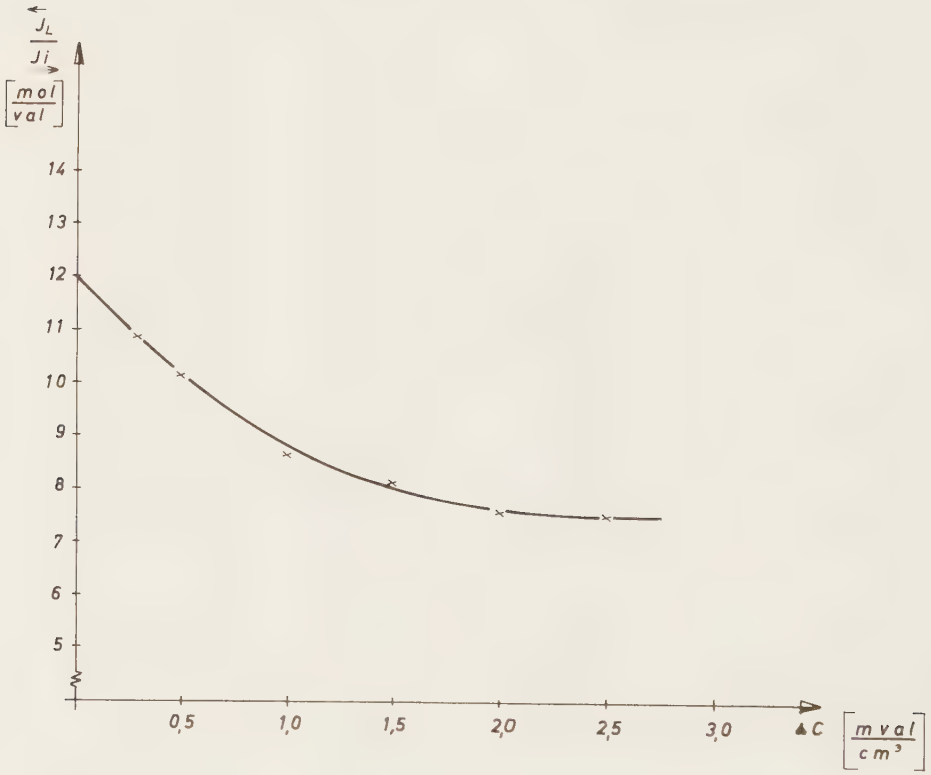


Abb. 35:

Verhältnis der Ströme $\frac{J_L}{J_i}$ als Funktion der Konzentrationsunterschiede

System: Na Cl / Na Cl

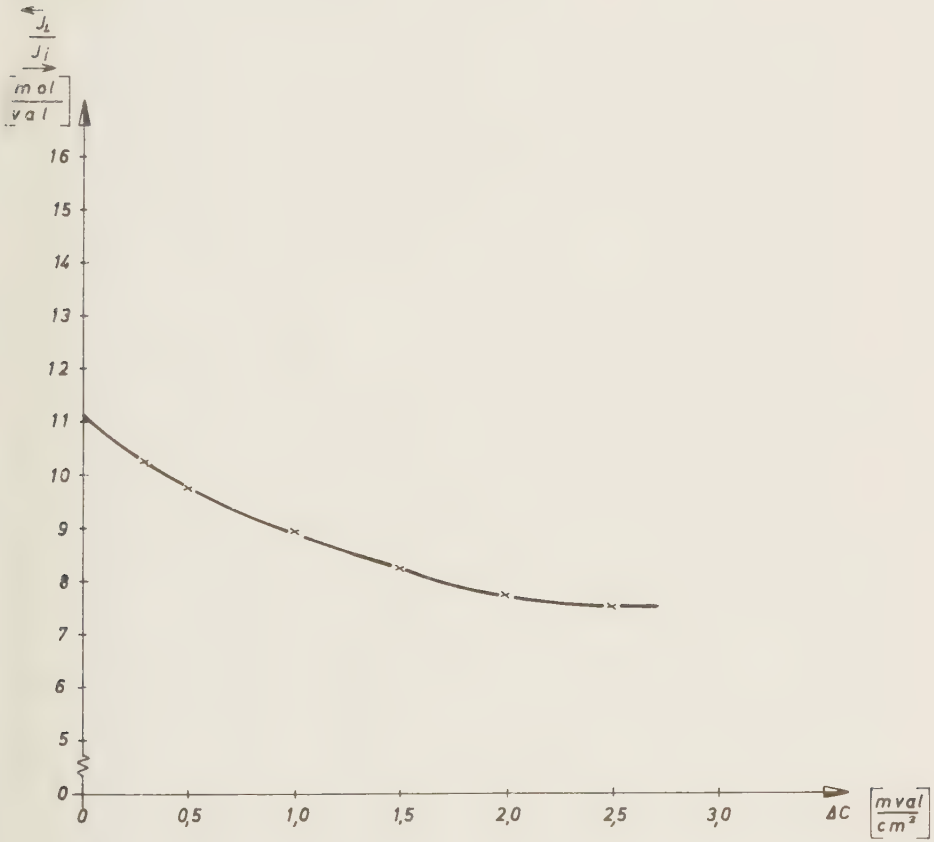


Abb. 36:

Verhältnis der Ströme $\frac{J_L}{J_j}$ als Funktion der Konzentrationsunterschiede

System: K Cl / K Cl

Abb. 37: Verhältnis der Ströme $\frac{J_L}{J_i}$ als Funktion der Konzentrationsunterschiede

System: Li Cl / LiCl

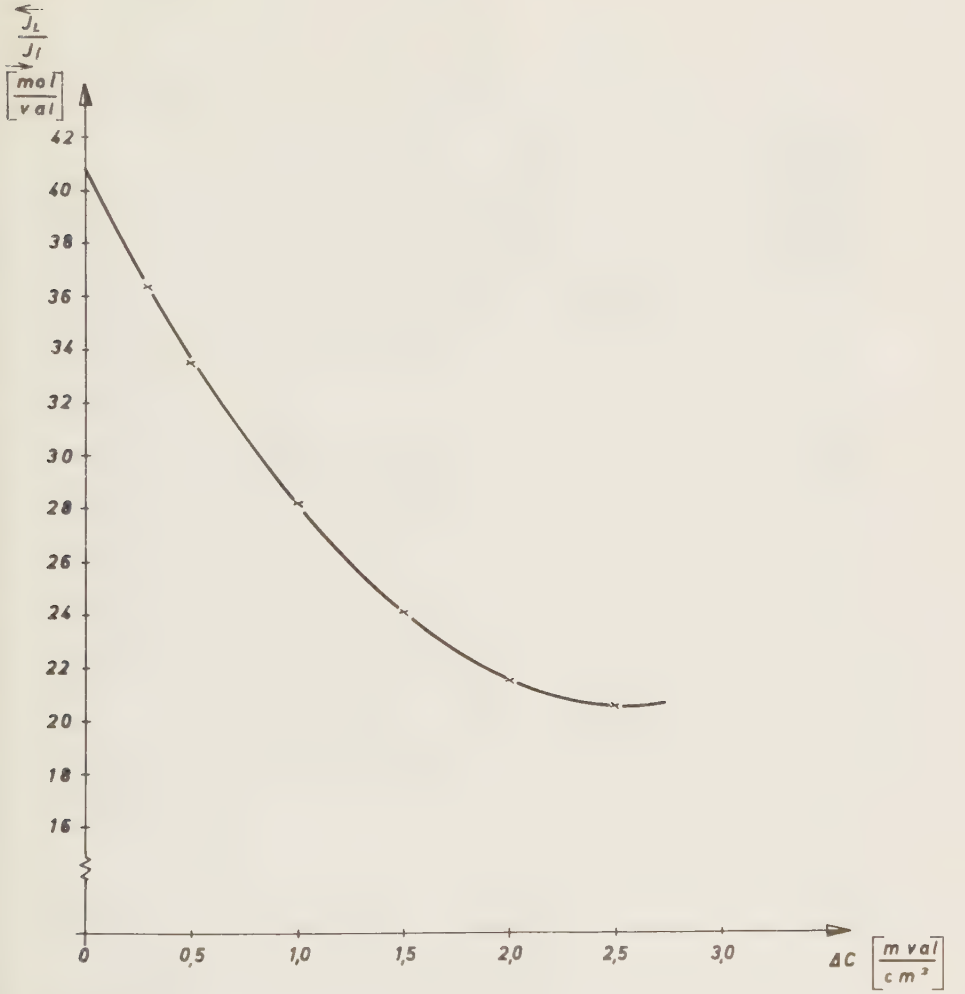


Abb. 38:

Verhältnis der Ströme $\frac{J_L}{J_I}$ als Funktion der Konzentrationsunterschiede

System: HCl / HCl

Tabelle 22

Vergleich der extrapolierten J_L/J_i-Werte mit den theoretischen J_L/J_i-Werten

System	J_L/J_i (exp) $\frac{mol}{val}$	$\frac{R_1 + R_2}{R_1}$ -------	$\frac{c_L}{c_F}$ $\frac{mol\ H_2O}{val\ Ion}$	J_L/J_i (theor.) $\frac{mol}{val}$
LiCl/LiCl	12,3	1,38	16,4	11,36
KCl/KCl	11,1	2,00	10,3	10,30
HCl/HCl	41,0	3,80	22,8	43,20
NaCl/NaCl	11,90	1,75	13,0	11,40

4. Diskussion

4.1 Vergleiche mit der Literatur

Wegen der Vielzahl der Untersuchungen, die zur Osmoseforschung der Kationenaustauscher gemacht wurden, würde es den Rahmen der vorliegenden Arbeit überschreiten, wenn wir sie alle anführen wollten. Es sollen deshalb nur die Veröffentlichungen erwähnt werden, die nach unserer Ansicht dem Thema dieser Arbeit am meisten entsprechen.

Für die theoretische Beschreibung von Membranprozessen ergeben sich in der Literatur zwei Möglichkeiten. Die erste Methode führt die makroskopisch beobachteten Effekte auf die molekularen Transportvorgänge in den Membranen zurück (Lit. 38 und 39). Diese Methode aber scheitert meistens an der Struktur der Membranen, die entweder zu wenig bekannt oder zu kompliziert ist. Die zweite Methode ist durch die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse vorgezeichnet (Lit. 14 und Lit. 21). Diese Art der Beschreibung setzt voraus, daß die Transportvorgänge in der Membran so langsam ablaufen, daß man sie als stationär ansehen kann (Lit. 25). Danach geht man formal von einem allgemeinen Ansatz der Form

$$J_1 = L_{11} \Delta \mu_1 + L_{12} \Delta \mu_2 \qquad (4.1)$$

$$J_2 = L_{21} \Delta \mu_1 + L_{22} \Delta \mu_2 \qquad (4.2)$$

aus (Lit. 22), wobei der isotone Fall (d.h. $\Delta p = 0$) betrachtet wird.
Für die vier Koeffizienten L_{ik} (i, k = 1,2) liefert die Theorie (Lit. 23) die Onsager Beziehungen:

$$L_{11} \geq 0 \qquad L_{22} \geq 0 \qquad (4.3)$$

$$L_{12} = L_{21} \quad \text{und} \quad L_{12} \leq L_{11} L_{22} \qquad (4.4)$$

die auch in dieser einfachen Form als „Onsager-Reziprozitätsbedingungen" bezeichnet werden. Treten aber in diesem System

Zwangskräfte auf, so ist es nicht mehr gewährleistet, daß dieses Koeffizientenschema Onsager - invariant ist, wie in Kapitel 2.8 gezeigt wurde, denn Zwangskräfte bewirken keinen Strom.
Gleichung (4.1, 4.2) besagt, daß der Fluß J_1 im allgemeinen nicht nur von seinem eigenen Aktivitätsgradienten, sondern auch von den Aktivitätsgradienten der anderen Komponenten abhängt. Diese Erscheinung faßt man anschaulich unter dem Begriff der Flußkopplung zusammen und führt dazu nach Kedem und Caplan (Lit. 24) den Kopplungsparameter q ein, der nur Werte zwischen $-1 \leq q \leq 1$ annehmen kann und der definiert ist als

$$q = \frac{L_{12}}{\sqrt{L_{11}\, L_{22}}} \qquad (4.5)$$

Mit Gleichung (4.5) ergibt sich für das Gleichungsschema (4.1, 4.2):

$$J_1 = L_{11} \left[(1-q^2)\Delta\mu_1 + \frac{q}{\sqrt{L_{11}\, L_{22}}}\, J_2 \right] \qquad (4.6)$$

$$J_2 = L_{22} \left[(1-q^2)\Delta\mu_1 + \frac{q}{\sqrt{L_{11}\, L_{22}}}\, J_1 \right] \qquad (4.7)$$

Setzt man speziell in Gleichung (4.6) erste Gleichung für $J_1 = J_L$, so erkennt man sofort, wenn man $\Delta\mu_1 = 0$ und für

$$\frac{q}{\sqrt{L_{11}\, L_{22}}} = \frac{1}{2}\, \frac{R_1 + R_2}{c_1\, R_1 + c_2\, R_2}\, c_L$$

setzt, unsere Formel (2.34) auf Seite 24 für das Verhältnis von Wasserstrom zu Ionenstrom.

Diese Theorie von Kedem und Caplan ist nur formal, da sie keine Aussagen über die einzelnen Koeffizienten macht. Wir haben nun festgestellt, daß der Koeffizient $q/\sqrt{L_{11}\, L_{22}}$ gar nicht konstant ist, wie es vom obigen Autor verlangt wird. Eine physikalische Beziehung liefert diese Theorie nicht.

Für den nicht isobaren Fall ($\Delta p \neq 0$) verwendet Stavermann (Lit. 26) folgendes Gleichungsschema, das aus Gleichung (4.6)

und Gleichung (4.7) mit der Beziehung

$$\Delta \mu_i = v_i \Delta p + RT \frac{\Delta c_i}{c_i} \quad (i = 1,2) \qquad (4.8)$$

erhalten wird (Lit.27) :

$$Q = \alpha_1 \left[\Delta p - \sigma RT \Delta c_1 \right] \qquad (4.9)$$

$$J_1 = w_1 RT \Delta c_1 + c_1 (1-\sigma) Q \qquad (4.10)$$

Dieses System wird also durch die drei phänomenologische Koeffizienten α_1, w_1 und σ, die bei gegebener Temperatur von der mittleren Außenkonzentration abhängen, vollständig beschrieben. Hierbei ist Q der Volumenfluß, α_1 die hydrodynamische Permeabilität, w_1 der Permeabilitätskoeffizient und σ der Reflexionskoeffizient, der von Staverman zur Interpretation osmotischer Experimente eingeführt wurde (Lit.28).

Bei einer für beide Komponenten permeablen Membran kann durch Anlegen eines äußeren Druckes Δp der Volumenfluß von Gleichung (4.9) zum Verschwinden gebracht werden, doch ist dabei Δp nicht mehr wie bei einer streng semipermeablen Membran der Gleichgewichtsdruck, also die Differenz $\Delta\pi$ des osmotischen Druckes der Außenlösungen, sondern

$$\Delta p = \sigma \Delta \pi \qquad \text{für } Q = 0 \qquad (4.11)$$

Nun ist aber vom thermodynamischen Standpunkt die Einführung des Reflexionskoeffizienten σ nicht gerechtfertigt:

Gleichung (4.9) läßt sich leicht auf die Form

$v_L Q = \alpha_1 (v_L \Delta p - \sigma \Delta \mu_L)$ bringen. Da nun die Thermodynamik grundsätzlich

$\mu'_L = \Delta \mu_L + v_L \Delta p$ fordert, muß also immer und ausnahmslos gelten: $\sigma = -1$;

Damit würde Gleichung (4.9) lauten $Q = \alpha_1 \Delta \mu'_L$, wie es allgemein gebräuchlich ist.

Die Einführung des Reflexionskoeffizienten bedeutet einen grundsätzlichen Verstoß gegen die thermodynamischen Vorstellungen. Man muß nämlich bedenken, daß der osmotische Druck immer ein echter Gleichgewichtsdruck ist. In unserem Fall der anomalen Osmose ist der zusätzlich entstehende Druck aber kein Gleichgewichtsdruck, sondern ein stationnärer Druck, der verschwindet, wenn man lange genug wartet. Richtig wäre, den Druck $\Delta\pi$ als einen thermodynamischen Druck plus einen stationären Druck zu bezeichnen der Form

$$\Delta\pi = \Delta\pi_{th.} + \Delta\pi_{st.} \qquad (4.12)$$

Man kann aber nicht fordern $\Delta\pi = \sigma\,\Delta\pi_{th.}$, weil bei verschwindenden $\Delta\pi_{th.}$ σ gegen unendlich streben müßte, um einen endlichen Wert für $\Delta\pi$ zu erreichen.

Nach Schlögl (Lit. 29) ergibt sich für diesen Reflexionskoeffizienten σ eines beliebigwertigen binären Elektrolyten an einer Membran, deren Matrix elektrische Ladungen trägt, folgender Ausdruck:

$$= 1 - \frac{z_{co}^2\, C_{co}\, C_g\, D_{co}/c_g + z_g^2\, C_g\, C_{co}\, D_g/\, c_{co}}{z_{co}^2\, C_{co}\, D_{co} + z_g^2\, C_g\, D_g} \qquad (4.13)$$

Dabei bedeuten:

z_{co}, z_g : Wertigkeit der Coionen bzw. Gegenionen unter Berücksichtigung des Vorzeichens

C_{co}, C_g : Molare Konzentration der Coionen bzw. Gegenionen im Innern der Membran, bezogen auf die Volumeneinheit des Porenmediums (mol/cm^3)

c_{co}, c_g : Molare Konzentration der Coionen bzw. Gegenionen in der Außenlösung (mol/cm^3)

D_{co}, D_g : Effektiver Diffusionskoeffizient der Coionen bzw. Gegenionen in der Membran (cm^2/sec).

Für die praktische Anwendung der Gleichung (4.13) ist es einfacher, mittels der Donnanbeziehung

$$C_g = c_g \exp.(-z_g \cdot \quad) \quad \text{und} \qquad (4.14)$$

$$C_{co} = c_{co} \exp. (- z_{co} \delta \varphi) \qquad (4.15)$$

die Konzentrationen C_g und C_{co} in der Membran durch die Außenkonzentrationen c_g und c_{co} auszudrücken.

Setzt man Gleichung (4.14) und (4.15) in Gleichung (4.13) unter der Voraussetzung eines 1-1-wertigen Elektrolyten und unter Berücksichtigung von $c_s = c_{co} = c_g$, so erhält man:

$$= 1 - \frac{1 + D_{co}/D_g}{\exp. (|\delta\varphi|) + (D_{co}/D_g) \exp. (-|\delta\varphi|)} \qquad (4.16)$$

wobei φ das Donnanpotential, gemessen in RT/F ist.
Die Exponentialfunktion im Nenner ist mit der Außenkonzentration verknüpft durch

$$\frac{X}{c_s} = \frac{1 - \mathrm{Tgh}^2(|\delta\varphi|/2)}{4\ \mathrm{Tgh}(|\delta\varphi|/2)} \qquad (4.17)$$

Zur Prüfung dieser theoretischen Überlegungen berechneten Schönborn und Woerman (Lit.30) für ein System die σ-Werte als Funktion von c_s/X mit Hilfe der Theorie, indem sie für das Verhältnis D_{co}/D_g Werte verwenden, die in unabhängigen Messungen, z. B. durch Experimente mit radioaktiven Isotopen, gewonnen wurden. Die so berechneten Reflexionskoeffizienten wurden dann mit den gefundenen Werten verglichen, die sich aus der Gleichung (4.11) ergaben.

Abbildung (39) zeigt nun die so gewonnenen D_{co}/D_g-Werte als Funktion von c_s/X für die einzelnen Membransysteme in halblogarithmischer Auftragung. Danach müßte sich mit abnehmenden Werten für das Verhältnis c_s/X, d.h. mit zunehmender Verdünnung, der Reflexionskoeffizient nach Gleichung (4.16) zunehmen und im Grenzfall den Wert 1 erreichen, was bedeuten würde, daß $\Delta p = \Delta\pi$ wäre. Hier sollte dann eine Ionenaustauschermembran sich wie eine semipermeable Membran verhalten und für den gelösten Stoff undurchlässig sein.

Dabei fällt auch in Abbildung (39) auf, daß die Beweglichkeiten der Coionen (Anionen) in dem Porenmedium des Kationen-

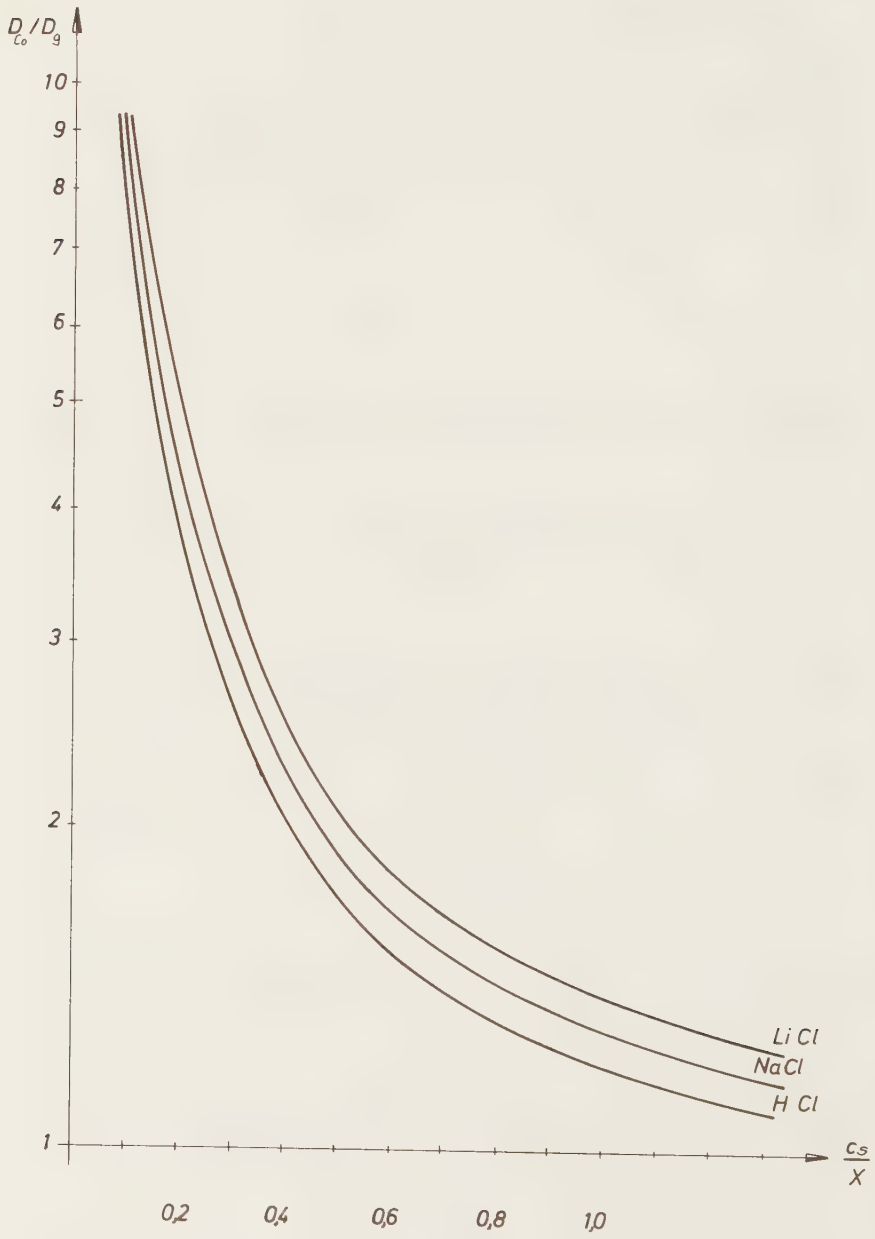


Abb. 39: Abhängigkeit des Verhältnisses D_{C_0}/D_g von c_s/X
(nach M. Schönborn und D. Woermann)

austauschers stets größer als die der Gegenionen (Kationen) sein sollen. Die Beweglichkeitsunterschiede sollen mit steigender Konzentration der Außenlösung abnehmen. Im Gegensatz dazu findet man für das Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten in freier wässriger Lösung Werte, die von der Konzentration weitgehend unabhängig sind. Dafür gibt es aber, wie wir noch später zeigen werden, keine plausiblen Gründe.

Außerdem zeigt die Abbildung (39), daß die Beweglichkeitsunterschiede zwischen den verschiedenen Gegenionensorten im Austauscher weit weniger ausgeprägt sein sollen als in freier Lösung.

In Tabelle (23) sind die Beweglichkeitsverhältnisse für die Kombinationen K-Li, Na-Li und H-Li (Spalte 1) zum Vergleich in der freien Lösung (Spalte 2), nach Schönborn et al. (Lit.30) (Spalte 3), nach Jakubovic et al. (Lit.31) (Spalte 4) und unsere Verhältnisse der reziproken Reibungskoeffizienten (Spalte 5) eingetragen.

Tabelle 23

Beweglichkeitsverhältnisse

System	freie Lösung	Schönborn	Jakubovic	R_2/R_1
K -Li	1,9	--	1,9	1,8
Na-Li	1,3	1,06	1,5	1,5
H -Li	9, 1	1,25	9,5	2,8

Schlögl (Lit.29) und Schönborn et al. (Lit.30) versuchen also, die Osmose durch die Annahme wesentlich veränderter Ionenbeweglichkeiten innerhalb des Austauschermediums zu erklären. Danach setzt also eine geladene Membran in ihrem Inneren die Beweglichkeit der gleichnamig geladenen Ionen viel stärker herab als die Beweglichkeit der entgegengesetzt geladenen.

Die Festionentheorie, die mit dieser älteren Theorie der „Beweglichkeitshemmung" gebrochen hat, gibt nun eine Erklärung (G. Schmidt, Lit. 32) für die Erscheinungen der Osmose :

Wenn zwei verschiedene oder verschieden konzentrierte Elektrolytlösungen aneinandergrenzen, so stellt sich ein Diffusionspotential ein, das in bekannter Weise von den Ionenbeweglichkeiten abhängt (Lit. 33):

$$\Delta\varphi = - \frac{u-v}{u+v} \frac{R\,T}{F} \ln \frac{c_1}{c_2} \qquad (4.18)$$

wobei u und v die Beweglichkeiten der Kationen bzw. der Anionen und c_1 bzw. c_2 die Konzentrationen in den Elektrolytlösungen bedeuten. Werden die beiden Lösungen von einer permeablen Membran voneinander getrennt, so besitzt die sich nun einstellende Potentialdifferenz zu beiden Seiten der Membran, das sog. Dialysepotential einen völlig anderen Wert, der auch negativ sein kann. Diese Dialysepotentiale sind nun durch L. Michaelis (Lit. 34) mit der Nernst'schen Theorie der Diffusionspotentiale verknüpft worden, die sich mit den veränderlichen Ionenbeweglichkeiten in der Porenflüssigkeit erklären lassen.

Nach der Festionentheorie aber brauchen den an der Membranmatrix fixierten Ionen keine rätselhaften Fähigkeiten der Bremsung anderer Ionen zugeschrieben zu werden, vielmehr muß man sie nur in eine Donnan-Berechnung mit einbeziehen. Diese Erkenntnis, daß sich aufgrund der Festionen ein Donnangleichgewicht zwischen Membranlösung und der Außenlösung einstellt, kam von Teorell (Lit. 35) und bald darauf auch von Meyer und Sievers (Lit. 36). Die veränderten Übergangszahlen waren dann nicht mehr auf veränderliche Beweglichkeiten, sondern auf veränderte Konzentrationen der Gegen- und Coionen im Poreninneren zurückzuführen. Nach diesen Autoren errechnet sich dann das Dialysepotential zu

$$E = \frac{R\,T}{F} \ln \left(\frac{\frac{c_2}{c_1} \left[\sqrt{\left(\frac{2c_1}{A} \right)^2 + 1} + 1 \right]}{\sqrt{\left(\frac{2c_1}{A} \right)^2 + 1} + 1} \right) \qquad (4.19)$$

wobei A die Festionenkonzentration bedeutet. Damit wird also die Annahme geänderter Beweglichkeiten überflüssig (Lit. 40).

In dieser vorliegenden Arbeit gelang es nun für den allgemeineren Fall der Osmose, die Donnan-Osmose, bei der mit dem Kation gleichzeitig noch das Anion aus Elektroneutralitätsgründen durch die Kationenaustauschermembran wandert, diese Theorie zu untermauern; damit gelang uns der Anschluß an die Versuche der binären Osmose.

Zusammenfassung

- Werden beiderseits einer Kationenaustauschermembran Lösungen des gleichen Elektrolyten, aber verschiedener Konzentrationen gelegt, so tritt neben dem Kation auch noch das Anion aufgrund des Donnangleichgewichts durch die Membran. Das angelegte Konzentrationsgefälle bewirkt dann einen Strom des Elektrolyten durch die Membran.

- Durch Mitführung ist mit diesen Elektrolytströmen ein Wasserstrom (Osmosestrom) gekoppelt, dem noch ein vom osmotischen Druck herrührender Wasserstrom überlagert ist.

- Die aus dem Haftstellenmodell mittels der Extremalbedingungen abgeleiteten Stromgleichungen für den Ionen- wie auch für den Wasserstrom lassen sich zu einem für den vorliegenden Fall („Donnan-Osmose") gültigen Stromschema zusammenfügen.

- Werden in einem solchen Schema die Komponenten der chemischen Potentiale der Ionen und des Wassers als die treibenden Kräfte gewählt, so erhält man ein Schema, das der Onsagerrelation gehorcht.

  Wählt man aber als treibende Kräfte die elektrischen Potentiale und die Druckdifferenz, so gehorcht das Schema nicht mehr der Onsager-Relation.

- Da zu den Untersuchungen keine elektrischen Meßapparaturen zur Verfügung standen, wurde das Schema 4a den Auswertungen direkt zugrunde gelegt und daraus eine Beziehung abgeleitet, die den Wasserstrom als Funktion des Ionenstroms ausdrückt. Die Experimente lassen sich bestens durch diese Gleichung darstellen.

- Neben obiger Gleichung wird noch eine weitere Gleichung abgeleitet, die den Wasserstrom als Funktion des äußeren Druckes und des Konzentrationsgradienten darstellt. Auch hiermit liefern die Experimente Übereinstimmung.

- Unsere Ergebnisse stimmen mit den jüngsten Ergebnissen der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse überein (Gyarmati), wonach bei Anwesenheit von Zwangskräften die Onsagerbedingung nicht grundsätzlich erfüllt ist, jedoch kann ein Stromschema gefunden werden, das die Onsagerbedingung erfüllt.

- Eine Auswertung der Stromschemen, die von anderen Autoren mittels der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse gemacht wurde, erwies sich als sinnlos, da diese willkürlich aufgestellten Stromschemen in der Regel gar nicht existent sind, d.h. die vorausgesetzte Onsagerbedingung gar nicht erfüllen.

- Ein Vergleich unserer Ergebnisse mit den Ergebnissen von Schönborn und Wörman, die nach der Theorie von Schlögl ausgewertet wurden, ergibt das folgende Bild: Während die von uns ermittelten Ionenbeweglichkeiten nur unwesentlich von den in wässrigen Lösungen ermittelten Werten abweichen, lassen sich nach einer Auswertung nach Schlögl die Ergebnisse nur erklären, wenn man mit erheblich anderen Ionenbeweglichkeiten rechnet; dabei ist insbesonders die Ionenbeweglichkeit der Coionen (Anionen) in den Membranporen des Kationenaustauschers stets größer als die der Gegenionen (Kationen). Die Bremsung der Gegenionen wird also von uns nicht bestätigt.

Literaturverzeichnis

1	N. Lakshinarayanaiah	Transport Phenomena in Membranes Acad. Press. New York (1969)
2	W. Kuhn et al.	Ber. d. Bunsengesellschaft 67, 364 (1963)
3	F. Helfferich	Ionenaustauscher, Bd. I, Verl. Chem., Weinh. Bergstr. (1959)
4	M. Dutrochet	Ann. Chim.Phys., 60, 337 (1835)
5	D. Körner	Dissertation, München (1966)
6	A.S. Tombalakian	J.Am.Chem.Soc. 88, 66i (1966)
7	„Kalignost"	Beilage der Fa. Merck, Nr. 7/23/4,7; (1965)
8	h. Lux	Prakt. d. quant. anorg. Analyse Bergmann Verlag, München (1965)
9	K. Dorfner	Ionenaustauscher, 3. Auflage Verlag Walter de Gruyter, Berlin (1971)
10	B.N. Laskorin et al.	Membr. und Anwend. Akad. Verl. Berlin (1966)
11	W. Franke	Dissertation, München (1971)
12	Landolt-Börnstein	Tab.f.Phys.Chem. Erg. Bd. II b (1936)
13	de Groot	Thermod. d. irrev. Prozesse BI, Bd.18/18a, Mannheim (1960)
14	R. Haase	Thermod. der irrev. Prozesse, Steinkopff-Verl., Darmstadt (1963)

15	K. Bunzl, G. Dickel	Z.f. Nat.-forsch., 24a, 109 (1969)
16	D. Fiederer	Dissertation, München (1971)
17	D. Hilbert	Math. Annalen, Bd. 62 Springer Verlag (1970)
18	H. Helmholtz	Berliner Akademie (1884)
19	P. Funk	Variationsrechnung, Springer Verlag Berlin (1970)
20	R. Onsager	Phys. Rev. 37, 405 (1931) Phys. Rev. 38, 2265 (1922)
21	D.D. Fitts	Nonequilibrium Thermodynamics McGraw-Hill, London (1962)
22	P. Läuger	Angew. Chem. 81, 56, (1969)
23	de Groot, Mazur	Grundlagen d. Thermod. irrev. Prozesse, BI, Bd 162, Mannheim (1969)
24	O. Kedem, S.R. Caplan	Trans. Fard.Soc. 61, 1897 (1965)
25	H. Krämer, F. Sauer	Ber. d. Bunsenges., 71, 855 (1967)
26	A.J. Staverman	Trans. Farad. Soc. 48, 176 (1952)
27	O.Kedem, A.Katchalsky	Biochim.-biophysica Acta 27, 229 (1958)
28	A.J. Staverman	Recueil.Trav. Chim. Pays Bas. 70, 344 (1951)
29	R. Schlögl	Stofftransport durch Membranen, Steinkopff Verlag Darmstadt (1952)
30	M. Schönborn et al.	Ber. d. Bunsenges. 71, 843 (1967)
31	A.O. Jakubovic et al.	Trans. Farad. Soc.55, 1570 (1959)

32 G. Schmid — Zeitschrift für Elektrochemie, 54, 424 (1950)

33 E. Wicke — Grundriß der Physikalischen Chemie, 10. Auflage, Leipzig (1959)

34 L. Michaelis — Nat. Wiss. 14, 33 (1926)
Colloid Symp. Monogr. 5, 135 (1927)

35 T. Teorell — Proc. Soc. exp. Biol. 33, 282 (1935)
Z. El. chem. 55, 460 (1951)

36 K.H. Meyer et al. — Helv. Chim.Acta 19, 665, 649, 987 (1936)

37 G. Dickel — Z. f. Phys.Chemie, Neue Folge, eingereicht

38 H. Helmholtz — Wiedemann, Anm. 7, 337 (1879)

39 M. Smoluchowski — Handbuch der Elektr. u. d. Magn. (Graetz), Bd II, 366 (1921)

40 G. Schmid — Ber. d. Bunsengesellschaft 71, 778 (1967)

41 G. Dickel — Z.Nat.-Forsch. 23a, 2077 (1968)

42 K. Sollner et al. — Acad. Press New York in " Ion Transport across Membranes" S. 144ff, 1954

43 R. Schlögl — Zeitschrift für Phys. Chemie, Neue Folge, Bd. 3, 1955

44 I. Gyarmati — Non-equilibrium Thermodynamics, Springer Verlag, 1970

45 S.R. de Groot, P.Mazur — Non-equilibrium Thermodynamics, Amsterdam: North-Holland Publ.Co.1962

46 F.G. Donnan — Z.Elektrochem.angew.phys. Chem. 17,

L E B E N S L A U F

Als Sohn des Kaufmanns Helmut Bälz und seiner Ehefrau Hildegard Bälz wurde ich, Uwe Bälz, am 26.05.1943 in Heilbronn (Württemberg) geboren.

Nach vier Jahren Grundschule absolvierte ich vom 01.04.1953 bis 15.03.1962 das naturwissenschaftliche Justinus-Kerner-Gymnasium in Heilbronn und legte dort das Abitur ab.

Ab 01.11.1962 besuchte ich die Technische Hochschule in Stuttgart und schloß mein Studium am 01.07.1969 mit dem Diplom für Physiker ab.

Am 01.11.1969 begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Dickel am Physik. Chem. Institut München mit der vorliegenden Dissertation.

Weitere Daten zur Person :

Familienstand : ledig

Vorstrafen : keine